

Langkettige aliphatische
Mono- und Dicarbonsäuren

von
Friedrich Fuchs
aus Bamberg

Langkettige aliphatische
Mono- und Dicarbonsäuren

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Friedrich Fuchs
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meiner lieben Frau

gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1959 bis März 1962 im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Für wertvolle Ratschläge, Anregungen und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bin ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Buchta, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
Einleitung	1
A) Substituierende Addition	2
B) Furanringsspaltung	6
C) Reduktion der Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren	13
D) Einzelne langkettige aliphatische Monocarbonsäuren	15
1) Dodecansäure (Laurinsäure) (XII)	15
2) Tridecansäure (XIX)	17
3) Tetradecansäure (Myristinsäure) (XXV)	18
4) Pentadecansäure (XXII)	20
5) Palmitinsäure (XXVIII)	21
6) Margarinsäure (XLVII)	21
7) 11-Phenyl-undecansäure (LIII)	23
E) Dihydrohydnocarpussäure (LXII) und Dihydrochaulmoograsäure (LXVIII)	24
F) Einzelne langkettige aliphatische Dicarbonsäuren	28
1) Undecan-dicarbonsäure-(1.11) (Brassylsäure) (LXXIV)	28
2) 1-Methyl-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (LXXX)	29
3a) Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (LXXXVIII)	30
b) 5.8.11.14-Tetraoxo-octadecan-dicarbonsäure-(1.18) (XC)	30
c) Eikosan-dicarbonsäure-(1.20) (Phellogensäure) (XCVI)	30
4) Darstellung der 6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbon- säure-(1.20) (XCII) über bifunktionelle Pyrrol-Addition	32
G) Biologisch wirksame, langkettige aliphatische Ver- bindungen	34
1) Allgemeines	34
2) Versuch einer Synthese des Hexadekadien-(10.12)- ol-(1)	39
3) B-[3-Hydroxypropyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthyl- ester (CXIV)	47
H) Ausblick	49

Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton (III) und	
Vinyl-(ϵ -carbomethoxy-pentyl)-keton (IV)	52
2-Äthyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (VIII)	52
4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1) (IX)	53
4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1)-trithioketal (X)	53
4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1)-methylester-trithio- ketal (XI)	54
Dodecansäure (Laurinsäure) (XII)	54
2-Acetonyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XIII)	56
2-Propyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XV)	56
4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1) (XVI)	57
4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1)-trithioketal (XVII)	57
4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1)-methylester-trithio- ketal (XVIII)	58
Tridecansäure (XIX)	58
2-Butyl-furan (XX)	59
2-Butyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XXI)	60
4.7.10-Trioxo-tetradecansäure-(1) (XXII)	60
4.7.10-Trioxo-tetradecansäure-(1)-trithioketal (XXIII)	61
4.7.10-Trioxo-tetradecansäure-(1)-methylester-trithio- ketal (XXIV)	61
Tetradecansäure (Myristinsäure) (XXV)	62
2-Äthyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXVI)	62
6.9.12-Trioxo-tetradecansäure-(1) (XXVII)	63
2-Propyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXVIII)	63
6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1) (XXIX)	64
6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1)-trithioketal (XXX)	64
Pentadecansäure (XXXII)	65
2-Propyl-5-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XXXIII)	66
7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-(1) (XXXIV) und	
7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-(1)-methylester (XXXV)	67
7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-(1)-trithioketal (XXXVI)	68
Palmitinsäure (XXXVIII)	68
2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXXIX)	69
6.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1) (XL)	70
6.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1)-tetrathio- ketal (XLI)	70

5.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1)-methylester-tetrathioketal (XLII)	71
Palmitinsäure (XXXVIII)	71
2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XLIII)	72
7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1) (XLIV)	72
7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1)-tetrathioketal (XLV)	73
7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1)-methyl-ester-tetrathioketal (XLVI)	73
Margarinsäure (XLVII)	74
2-Benzyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XLVIII)	75
11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1) (XLIX)	75
11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methylester (L)	76
11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-trithioketal (LI)	76
11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methylester-trithioketal (LII)	77
11-Phenyl-undecansäure-(1) (LIII)	78
2-Cyclopentylmethyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (LVII)	78
2-Cyclopentylmethyl-furan (LVI)	78
11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1) (LVIII) und	
11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methyl-ester (LIX)	79
11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-trithioketal (LX)	80
11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methyl-ester-trithioketal (LXI)	81
Dihydrohydnocarpussäure (LXII)	81
2-Cyclopentylmethyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (LXIII)	82
13-Cyclopentyl-6.9.12-trioxo-tridecansäure-(1) (LXIV) und 13-Cyclopentyl-6.9.12-trioxo-tridecansäure-(1)-methylester (LXV)	82
13-Cyclopentyl-6.9.12-trioxo-tridecansäure-(1)-methylester-trithioketal (LXVII)	83
Dihydrochaulmoograsäure (LXVIII)	83

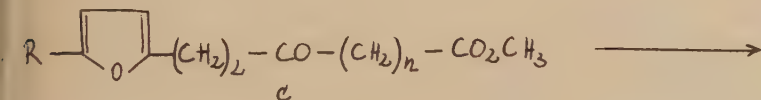
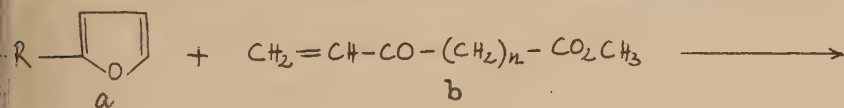
B-[Furyl-(2)]-propionsäure-methylester (LXIX)	84
3.6.9-Trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)- dimethylester (LXXI)	84
3.6.9-Trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)-dimethyl- ester-trithioketal (LXXII)	85
Undecan-dicarbonsäure-(1.11)-dimethylester (Brassylsäure-dimethylester) (LXXIII)	86
Undecan-dicarbonsäure-(1.11) (Brassylsäure) (LXXIV)	86
α -Furfuryl-propionsäure-methylester (LXXV)	87
2-(2-Carbomethoxy-propyl)-5-(3-oxo-5-carbomethoxy- pentyl)-furan (LXXVI)	87
1-Methyl-3.6.9-trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)- monomethylester (LXXVII)	88
1-Methyl-3.6.9-trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)- dimethylester (LXXVIII)	88
1-Methyl-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (LXXX)	89
2-(2-Carbomethoxy-propyl)-5-(3-oxo-6-carbomethoxy- hexyl)-furan (LXXXI)	90
1-Methyl-3.6.9-trioxo-dodecan-dicarbonsäure-(1.12)- monomethylester (LXXXII)	90
2.5-Bis-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (LXXXIII)	91
4.7.10.13-Tetraoxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (LXXXIV)	91
4.7.10.13-Tetraoxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)- tetrathioketal (LXXXV)	92
4.7.10.13-Tetraoxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)- dimethylester-tetrathioketal (LXXXVI)	92
Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)-dimethylester (LXXXVII)	93
Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (LXXXVIII)	94
2.5-Bis-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (LXXXIX)	94
5.8.11.14-Tetraoxo-octadecan-dicarbonsäure-(1.18) (XC)	95
2.5-Bis-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XCI)	95
6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.20) (XCII)	96
6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.20)- tetrathioketal (XCIII)	96
6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.20)- dimethylester-tetrathioketal (XCIV)	97
Eikosan-dicarbonsäure-(1.20)-dimethylester (Phellogen- säure-dimethylester) (XCV)	97

	Seite
Eikosan-dicarbonsäure-(1.2o) (Phellogensäure) (XCVI)	98
2.5-Bis-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-pyrrol (XCVII)	98
6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)-dimethylester-tetraoxim (XCVIII)	99
6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)-dimethylester (XCIX)	99
6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o) (XCII)	100
2-Propyl-furan (C)	100
2-Propyl-5-(8-carboxy-octyl)-furan (CI)	102
1o.13-Dioxo-hexadecansäure-(1) (CII) und	
1o.13-Dioxo-hexadecansäure-(1)-methylester (CIII)	103
1o.13-Dihydroxy-hexadecansäure-(1)-methylester (CIV)	104
Hexadecen-(1o)-ol-(13)-carbonsäure-(1)-methylester ? (CV) bzw. Strukturisomere	104
Dehydratisierung von CIV mittels Al_2O_3	105
Hexadekadien-(1o.12)-carbonsäure-(1)-methylester ? (CVII)	106
Hexadekadien-(1o.12)-ol-(1) ? (CVIII)	108
Cetylalkohol (CIX)	108
4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester von CVIII ? (CX)	109
Hexadecan-triol-(1.1o.13) (CXI A + CXI B)	110
Tridecan-tetrol-(1.4.7.1o) (CXII)	111
B-[2-Formyläthyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (CXIII)	111
Oxim von CXIII	112
2.4-Dinitro-phenylhydrazon von CXIII	112
B-[3-Hydroxypropyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (CXIV)	113
Cyclisierungsprodukt aus 11-Phenyl-4.7.1o-trioxo-undecansäure-(1) (XLIX) (CXV bzw. Strukturisomere)	114
IR-Absorptionsspektrum des Hexadecen-(1o)-ol-(13)-carbonsäure-(1)-methylesters (bzw. Strukturisomere) ? (CV)	115
UV-Absorptionsspektrum des Hexadekadien-(1o.12)-carbonsäure-(1)-methylesters ? (CVII)	116
IR-Absorptionsspektrum des Hexadekadien-(1o.12)-carbonsäure-(1)-methylesters ? (CVII)	117
IR-Absorptionsspektrum des Hexadekadien-(1o.12)-ol-(1) ? (CVIII)	118

THEORETISCHER THEIL

Einleitung

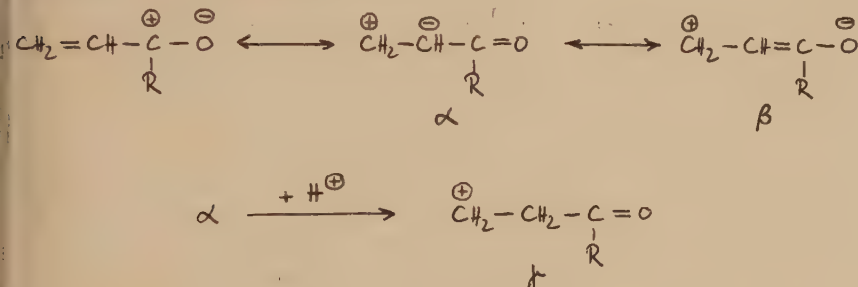
Fußend auf Arbeiten von E. BUCHTA und Mitarbb. ¹⁾ wurde damit begonnen, langkettige aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren darzustellen. So konnten durch substituierende Addition verschiedener α -substituierter Furane (a) an Vinyl-(ω -carbo-methoxy-alkyl)-ketone (b) Addukte (c) erhalten werden, deren hydrolytische Ringspaltung zu Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren (d) führte, die zu den Endprodukten (e) reduziert wurden.



- 1 a) Diplomarbeit W. Bayer, Universität Erlangen 1956
- b) Dissertation W. Bayer, Universität Erlangen 1958
- c) Diplomarbeit G. Heinz, Universität Erlangen 1957
- d) Dissertation G. Heinz, Universität Erlangen 1959
- e) E. Buchta, W. Bayer und G. Heinz, Naturwissenschaften 45, 439 (1958)
- f) E. Buchta und W. Bayer, Naturwissenschaften 46, 14 (1959)
- g) Diplomarbeit W. Rein, Universität Erlangen 1958
- h) Dissertation W. Rein, Universität Erlangen 1960

wie Diäthylamin, Piperidin, Alkalialkoholat, alkoholisches Alkali und Phenyltrimethylammoniumhydroxyd.

Die α,β -ungesättigte Carbonylverbindung (statt $-\text{CO}$ auch $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$) stellt einen Acceptor dar, der sich in folgenden mesomeren Formen schreiben läßt:



Bei der substituierenden Addition reagiert das durch Säurekatalyse gebildete Carbeniat-Kation γ z.B. mit der mesomeren Form δ des Furans, wobei elektrochemisch Neutralisation und Protonenabgabe stattfindet (Katalyse!).



Vergleicht man in ihrer Reaktionsweise die ähnlich gebauten Verbindungen Cyclopentadien, Furan, Pyrrol und Thiophen, so ergibt sich folgendes Bild: Cyclopentadien addiert Philodiene ausschließlich nach dem Schema der 1.4-Addition; Furan zeigt vorwiegend substituierende Addition und nur bei stärksten Philodienen, wie z.B. Maleinsäureanhydrid 1.4-Addition. Pyrrol geht nur noch substituierende Addition ein; beim Thiophen konnten Additionen bisher nicht verwirklicht werden ⁶⁾. Furan steht also zwischen Cyclopentadien und Pyrrol.

Wir begannen unsere Versuche mit der Anlagerung mehrerer α -substituierter Furane an verschiedene von E. BUCHTA und

6) D. B. Clapp, J. Amer. chem. Soc. 61, 2733 (1939)

Mitarbb. 1a,b,c,d) leicht zugänglich gemachte Vinylkomponenten.

Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (I), das bereits von I. N. NAZAROV und S. I. ZAV'YALOV ⁷⁾ durch HOFMANNschen Abbau des 3-(3-Piperidino-propionyl)-propionsäure-methylesters und von Ch. GRUNDMANN und W. RUSKE ⁸⁾ durch thermische Zersetzung des ξ -Nitro- γ -oxo-capronsäure-methylesters dargestellt worden war, erhielten E. BUCHTA und W. BAYER ^{1a,b)} in guten Ausbeuten durch Anlagerung von Äthylen an Bernsteinsäure-methylester-chlorid mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Chloroform zum 1-Chlor-5-carbomethoxy-pentan-3-on und anschließende Chlorwasserstoff-Abspaltung mittels Triäthylamin. Die Anlagerung von Äthylen an das Glutarsäure-äthylester-chlorid führte analog - über die Stufe des 1-Chlor-6-carbäthoxy-hexan-3-on, das bereits von P. WIELAND, H. UEBERWASSER, G. ANNER und K. MIESCHER ⁹⁾ auf die gleiche Weise dargestellt worden war, - zum Vinyl-(γ -carbäthoxy-propyl)-keton (IIa). Wir verwandten jedoch für unsere Additionen die entsprechende Carbomethoxy-Verbindung (IIb), die in gleichen Ausbeuten wie IIa erhältlich ist. E. BUCHTA und G. HEINZ ^{1c,d)} erhielten analog aus Adipinsäure-methylester-chlorid Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton (III), über dessen Darstellung schon L. J. REED und CHING-I NIU ¹⁰⁾ sowie M. W. BULLOCK und Mitarbb. ^{11,12)} (thermische Zersetzung des entsprechenden Chlor-ketons) berichtet. Q. F. SOPER und Mitarbb. ¹³⁾ stellten das Vinyl-(δ -carbäthoxy-butyl)-keton dar. Weiterhin gelang E. BUCHTA und G. HEINZ ^{1c,d)} die Darstellung des Vinyl-(ξ -carbomethoxy-pentyl)-ketons (IV) und des Vinyl-(ζ -carbomethoxy-hexyl)-ketons (V).

7) Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1952, 300;
C. A. 47, 5364a (1953)

8) Chem. Ber. 86, 939 (1953)

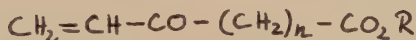
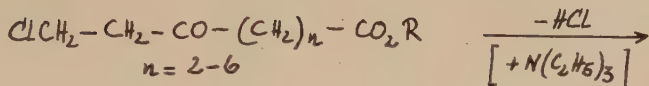
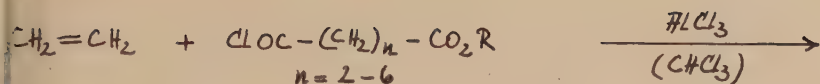
9) Helv. chim. Acta 36, 376 (1953)

10) J. Amer. chem. Soc. 77, 416 (1955)

11) M. W. Bullock, J. A. Brockman, jr., E. L. Patterson, J. v. Pierce, M. H. v. Saltza, F. Sanders und E. L. R. Stokstad, J. Amer. chem. Soc. 76, 1828 (1954)

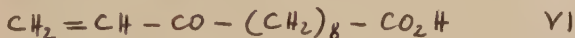
12) M. W. Bullock, U.S. Pat. 2 806 047 (1957); C.A. 52, 2900c (1958)

13) Q. F. Soper, W. E. Buting, J. E. Cochran, jr. und A. Pohland, J. Amer. chem. Soc. 76, 4109 (1954)



- I: $n = 2$ $\text{R} = \text{CH}_3$
 IIa: $n = 3$ $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$
 IIb: $n = 3$ $\text{R} = \text{CH}_3$
 III: $n = 4$ $\text{R} = \text{CH}_3$
 IV: $n = 5$ $\text{R} = \text{CH}_3$
 V: $n = 6$ $\text{R} = \text{CH}_3$

Neuerdings berichteten M. KINOSHITA und S. UMEZAWA ¹⁴⁾ über die tumorhemmende Wirkung von 10-Oxo-dodecen-(11)-säure-(1) (VI) und 11-Oxo-tridecen-(12)-säure-(1) (VII).



Es wäre angebracht, auch die von E. BUCHTA und Mitarbb. dargestellten Vinylkomponenten I - V daraufhin zu prüfen.

Die für unsere substituierenden Additionen notwendigen Furan-Derivate boten sich in der Literatur ¹⁵⁾ in großer Fülle. Sie reagierten, wie auch das Furan und Pyrrol selbst, mit den Vinylkomponenten I - IV sehr leicht (V wurde aus zeitlichen Gründen zur Addition nicht herangezogen). Die Anlagerungsfähig-

14) Bull. chem. Soc. Japan 34, 308 (1961); C.A. 55, 20944i (1961)

15) Siehe z.B. "The Furans", A. P. Dunlop and F. N. Peters, Reinhold Publishing Corporation, New York 1953

keit war dabei hauptsächlich vom α -ständigen Substituenten am Furanring abhängig. So war die Adduktbildung bei manchen Verbindungen bereits nach 1 Stde., bei anderen erst nach etwa 40 Stdn. beendet. Im allgemeinen genügte einfaches Erhitzen am Rückflußkühler bei Ölbadtemperaturen zwischen 100-150° unter der katalytischen Wirkung wäßriger SO_2 -Lösung. Um die Ausbeuten erträglich zu gestalten, war es notwendig, die leicht auftretende Verharzung möglichst auszuschalten. Dies geschah durch Zugabe von Hydrochinon und striktes Arbeiten unter Stickstoff. Außerdem stellte die Verfärbung der Reaktionsmischung ein gutes Zeichen für den momentanen Verharzungsgrad dar. Bei schneller Dunkelfärbung war man gezwungen, bei niedrigerer Temperatur und kürzerer Erhitzungsdauer zu arbeiten und damit einen Kompromiß zwischen allzu starker Verharzung und unvollständiger Umsetzung der Ausgangsstoffe zu schließen.

Die gebildeten 2.5-disubstituierten Furane sind zumeist hochsiedende, im Hochvakuum unzersetzt übergehende, farblose, fruchtartig riechende Öle, die sich nach einiger Zeit gelb färben. Diejenigen mit höherem Molekulargewicht sind bei Raumtemperatur fest. Eine Übersicht über sämtliche dargestellten Addukte, welche jeweils die erste Stufe für den Aufbau langkettiger aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren bilden, und die im einzelnen erst in den folgenden Kapiteln besprochen werden, gibt Tabelle 1 wieder.

B) Furanringsspaltung

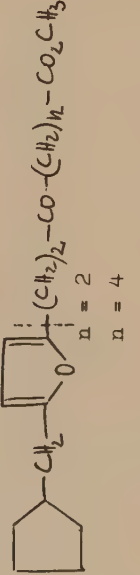
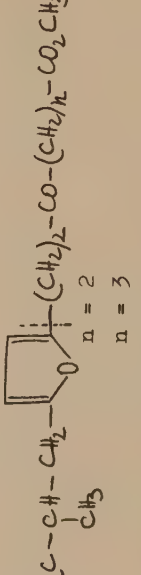
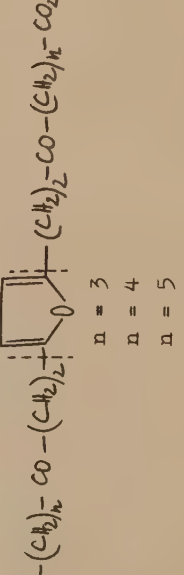
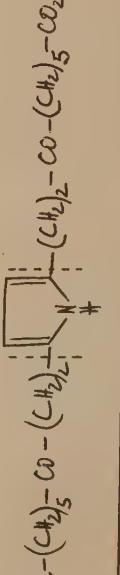
Für die Aufspaltung des Furanringes mit Säuren finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele. So liefert 2.5-Dimethylfuran Acetonyl-aceton ¹⁶⁾ H. HUNSDIECKER ¹⁷⁾ berichtete über die Gewinnung von β -Diketonen aus Furanderivaten durch Verwendung alkoholischer Salzsäure oder eines Gemisches aus Eisessig und 10-proz. Schwefelsäure. Erwähnenswert ist weiterhin die reduktive

16) Org. Syntheses 16, 26 (1936)

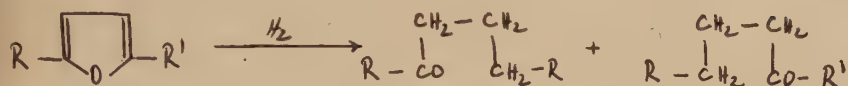
17) Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 447 (1942)

Addukte	Nr	Schmp./Sdp.	Ausbeute
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$ $m = 1 \quad n = 2$ $m = 2 \quad n = 2$ $m = 3 \quad n = 2$ $m = 1 \quad n = 4$ $m = 2 \quad n = 4$ $m = 2 \quad n = 5$	VIII XV XXI XXVI XXVIII XXXIII	Sdp. 0.1 116-119° Sdp. 0.1 128-129° Sdp. 0.01-0.05 132-134° Sdp. 0.01-0.03 137-138° Sdp. 0.2-0.1 144-146° Sdp. 0.01-0.05 141-144°	44 % 69.9 % 62.2 % 47.1 % 51.3 % 39.5 %
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$	XIII	Sdp. 0.01 158°	51 %
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$ $n = 4$ $n = 5$	XXXIX XLIII	Schmp. 55-56° Schmp. 48-49°	51.9 % 51 %
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$	XLVIII	Sdp. 0.05 178-180°	46 %

Fortsetzung der Tabelle 1

Addukte	Nr.	Schmp./Sdp.	Ausbeute
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CnH}_3$ $n = 2$ $n = 4$	LVII LXIII	Sdp. 0.01 151-153° Sdp. 0.01 163-164°	72 % 65 %
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CnH}_3$ $n = 2$ $n = 3$	LXXVI LXXXI	Sdp. 0.1-0.05 173-180° Sdp. 0.05 180-182°	67.7 % 43.9 %
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{CnH}_3$ $n = 3$ $n = 4$ $n = 5$	LXXXIII LXXXIX XCI	Schmp. 66-68° Schmp. 75-75.5° Schmp. 74-76°	31 % 36 % 30 %
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2\text{CnH}_3$	XCVII	Schmp. 75-77°	51 %

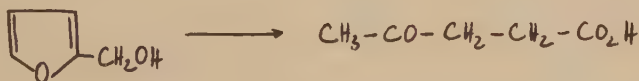
Ringöffnung ¹⁸⁾ mit Wasserstoff in Essigester mit PtO_2 ohne Anwendung von Druck und erhöhter Temperatur.



Auch die Möglichkeit der oxydativen Ringöffnung sei hier angeführt. Sie wurde erstmals erfolgreich angewandt von H. SCHMELZ und F. BEILSTEIN ¹⁹⁾ sowie A. LIMPRICHT ²⁰⁾ bei der Einwirkung von Bromwasser auf Brenzschleimsäure, wobei sich in schlechter Ausbeute Maleinaldehydsäure bildete; sie stellt die erste Furan-Ringspaltung überhaupt dar.



Außerdem ist es gelungen, empfindliche, stark zur Verharzung neigende Furanderivate hydrolytisch aufzuspalten. So berichteten R. PUMMERER und W. GUMP ²¹⁾ sowie R. PUMMERER, O. GUYOT und L. BIRKOFER ²²⁾ über die Aufspaltung des α -Furfurylalkohols; mit Oxalsäure oder $n/2$ Salzsäure entstand durch intramolekulare Oxydoreduktion Lävulinsäure.



Weiterhin gelang es, B-[Furyl-(2)]-acrylsäure beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in 95-proz. Äthanol in den γ -Oxo-pimelinsäure-diäthylester überzuführen ²³⁾.

18) K. Alder und C. H. Schmidt, siehe Fußnote 3)

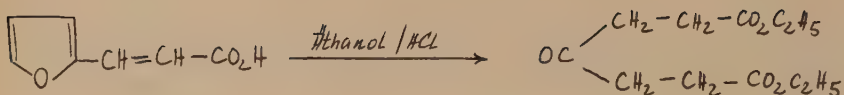
19) Liebigs Ann. Chem. III. Supplementband 276 (1865)

20) Liebigs Ann. Chem. 165, 284 (1873)

21) Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 999 (1923)

22) Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 480 (1935)

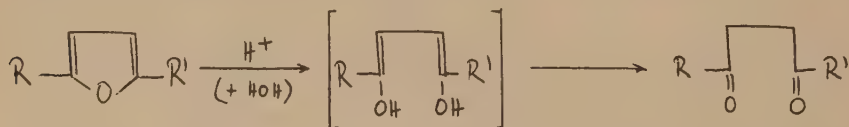
23) W. Marckwald, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2811 (1887); 21, 1398 (1888)



Schließlich sei die von H. HUNSDIECKER²⁴⁾ beobachtete hydrolytische Aufspaltung des 2-Methyl-5-hexenyl-furans zum Undecen-(x)-dion-(2.5) (x: Lage der Doppelbindung nicht definiert) erwähnt.

Eine Zusammenfassung über die Furanringöffnung sowie zahlreiche Beispiele gibt F. NOLTE²⁵⁾.

Wir verwendeten - wie E. BUCHTA und Mitarbb. 1a,b,g,h) - zur hydrolytischen Ringspaltung der in Tabelle 1 aufgeführten 2.5-disubstituierten Furane meistens wässrig-methanolische Salzsäure, wobei im allgemeinen mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad genügte, um zufriedenstellende Ausbeuten zu erhalten. Die Aufspaltung verläuft nach folgendem Schema:



Wir stellten so eine Vielzahl von Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren und deren Methylester dar, die sich gliedern lassen in

- Trioxo-carbonsäuren und -methylester (C_{12} bis C_{16})
- Dioxo-carbonsäuren und -methylester (C_{16})
- Tetraoxo-carbonsäuren ($\text{C}_{16}+\text{C}_{17}$)
- Phenyl-trioxo-carbonsäure und -methylester (C_{11})
- Cyclopentyl-trioxo-carbonsäuren und -methylester ($\text{C}_{11}+\text{C}_{13}$)
- Trioxo-dicarbonsäure-dimethylester (C_{13})
- Trioxo-dicarbonsäure-monomethylester und -dimethylester mit seitenständiger Methylgruppe ($\text{C}_{14}+\text{C}_{15}$)
- Tetraoxo-dicarbonsäuren ($\text{C}_{18}+\text{C}_{20}+\text{C}_{22}$)

Siehe Tabelle 2!

Allen unseren Polyoxo-Verbindungen ist die Gruppierung $\text{-CO-(CH}_2)_2\text{-CO-}$ eigen, d.h. die Oxogruppen stehen in 1.4- oder

24) Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 460 (1942)

25) Dissertation F. Nolte, Universität Göttingen 1947

Nr. des Adukts	Aufspaltungsprodukt	Nr.	Kettenlänge	Schmp.	Ausbeute
VIII	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{R}$ $m = 1 \quad n = 2 \quad \text{R} = \text{H}$ $m = 2 \quad n = 2 \quad \text{R} = \text{H}$ $m = 3 \quad n = 2 \quad \text{R} = \text{H}$ $m = 1 \quad n = 4 \quad \text{R} = \text{H}$ $m = 2 \quad n = 4 \quad \text{R} = \text{H}$ $m = 2 \quad n = 5 \quad \text{R} = \text{H}$ $m = 2 \quad n = 5 \quad \text{R} = \text{CH}_3$	IX	0 ₁₂	114-115°	75 %
XV		XVI	0 ₁₃	111-113°	84.5 %
XXI		XXII	0 ₁₄	107-110°	83.3 %
XXVI		XXVII	0 ₁₄	107-108°	65.9 %
XXVIII		XXIX	0 ₁₅	104-106°	87.7 %
XXXIII		XXXIV	0 ₁₆	106-107°	41 %
XXXIII		XXXV	0 ₁₆	57-59°	23.6 %
CI	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2\text{R}$ $\text{R} = \text{H}$ $\text{R} = \text{CH}_3$	CII	0 ₁₆	$\left. \begin{matrix} 92-94^\circ \\ 42-43^\circ \end{matrix} \right\}$	70 %
CI		CIII	0 ₁₆		
XXXIX	$\text{CH}_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$ $n = 4$ $n = 5$	XL	0 ₁₆	120-120.5°	81.9 %
XLIII		XLIV	0 ₁₇	119-120°	74.3 %
XLVIII	 $\text{R} = \text{H}$ $\text{R} = \text{CH}_3$	XLIX	0 ₁₁	99-100°	86 %
XLVIII		L	0 ₁₁	48-50°	86 %

Nr. des Addukts	Aufspaltungsprodukt	Nr.	Kettenlänge	Schmp.	Ausbeute
LVII	 $-CH_2-CO-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_n-CO_2R$	LVIII	C ₁₁	125-127°	90.5 %
LVII		LIX	C ₁₁	78-80°	
LXIII		LXIV	C ₁₃	109-110°	86 %
LXIII		LXV	C ₁₃	74-76°	
LXX	$H_3CO_2C-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CO_2CH_3$	LXXI	C ₁₃	88-89°	22.8 %
LXXVI	$R_2O_2C-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-CH_2-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CO_2R'$	LXXVII	C ₁₄	70-72°	40 %
LXXVI		LXXVIII	C ₁₄	55-58°	60.5 %
LXXXI		LXXXII	C ₁₅	115-118°	41 %
LXXXIII	$HO_2C-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_n-CO_2H$	LXXXIV	C ₁₈	144-154°	68.5 %
LXXXIX		XC	C ₂₀	115-119°	79.5 %
XCI		XCII	C ₂₂	145-151°	71.5 %

γ -Stellung zueinander. In der Literatur sind solche Polyoxo-carbonsäuren noch wenig beschrieben und es ist u. W. bisher kein Verfahren bekannt, derartige Verbindungen mit genau definierter Stellung der CO-Gruppen zueinander auf so bequeme Art darzustellen. W. REPPE und A. MAGIN ²⁶⁾ berichteten von ähnlichen Stoffen, die aus Kohlenmonoxyd und Äthylen bei Anwesenheit bestimmter Katalysatoren sich bilden und technische Verwendung finden als Weichmacher, Textilhilfsstoffe und Gerbmittel; ihre Oxogruppen werden in 1.4-Stellung zueinander vermutet. Neuerdings berichteten J. NICHOLS und E. SCHIPPER ²⁷⁾ über β -Dimethylaminoäthyl- und β -Diäthylaminoäthylester der 9.12-Dioxo-stearinsäure, die antibakterielle Wirkung besitzen.

Unsere Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren und deren Methyl-ester kristallisieren ausgezeichnet; meistens in farblosen Blättchen, oft sogar aus Wasser oder wäBr. Äthanol. Sie sind in saurer Lösung recht beständig; im basischen Medium bei erhöhter Temperatur gehen sie Cyclisierungsreaktionen ein (siehe Kapitel H). Die niederen Glieder lösen sich gut in Na_2CO_3 -Lösung, die höheren bilden in konz. Na_2CO_3 -Lösung unlösliche Na-Salze, die sich jedoch in großen Mengen destilliertem Wasser lösen, wodurch eine einfache Säure/Methylester-Trennung der teilweise als Gemisch anfallenden Produkte möglich ist.

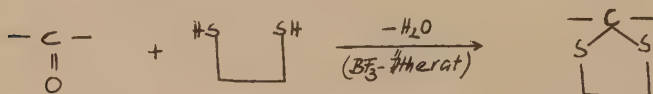
C) Reduktion der Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren

Um aus den Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren die gewünschten langkettigen Mono- und Dicarbonsäuren zu erhalten, war es notwendig, die Oxogruppen zu reduzieren. E. BUCHTA und W. REIN ^{1g,h)}

-
- 26) U.S. Pat. 2 577 208; C.A. 46, 6143e (1952)
Brit. Pat. 671 732; C.A. 46, 8147a (1952)
vgl. auch U.S. Pat. 2 562 393; C.A. 46, 2566i (1952)
27) U.S. Pat. 2 822 369 (1958); C.A. 52, 11898h (1958)

versuchten ohne Erfolg die klassischen Reduktionsmethoden nach WOLFF-KISHNER, HUANG-MINLON und CLEMMENSEN hier in Anwendung zu bringen. Die beiden ersten Verfahren waren auszuschließen, da im stark alkalischen Milieu Verbindungen mit $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}-$ Gruppierungen zur Cyclopentenringbildung (siehe Kapitel H) neigen, ehe überhaupt ein reduktiver Angriff des Hydrazins an den Oxo-gruppen erfolgt. Wir versuchten ebenfalls vergebens, verschiedene unserer Polyoxo-monocarbonsäuren nach CLEMMENSEN zu reduzieren; es wurden nicht kristallisierende, ranzig riechende Öle von weitem Siedebereich erhalten, die nicht näher untersucht wurden.

Als sehr erfolgreich für die Reduktion unserer Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren erwies sich die reduktive Entschwefelung mit Raney-Nickel ^{28,29,30,31}) der zunächst hergestellten Thio-ketale, die bereits E. BUCHTA und W. REIN ^{18,h)} mit gutem Erfolg anwendeten. Die Thioketale erhielten wir auf folgende Weise: Dithioäthylenglykol wurde in 100-proz. Überschuß mit der Polyoxo-carbonsäure oder deren Methylester unter Zusatz geringer Mengen BF_3 -Ätherat kondensiert.

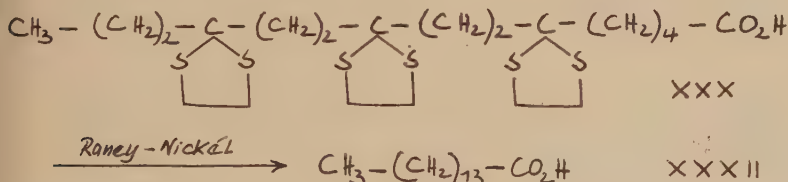


Die Reaktion setzte spontan unter Wärmeentwicklung ein und man erhielt in den meisten Fällen nach längerem Stehenlassen die Thioketale als Kristallbrei. Sie kristallisierten - die Säuren aus Ligroin, ihre Methylester aus Methanol - zumeist in farblosen, verfilzten Nadeln und die Ausbeuten waren hoch. Zu erwähnen ist, daß manche Thioketale recht träge kristallisierten und oft erst nach tagelangem Stehenlassen, nach Tiefkühlung oder wiederholtem Impfen kristallin erhalten wurden. Zur Besprechung

- 28) J. Bougault, E. Cattelain und P. Chabrier, Bull. Soc. chim. France 7, 781 (1940)
- 29) R. Mzingo, D. E. Wolf, S. A. Harris und K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 65, 1013 (1943)
- 30) W. Reeve und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 62, 2874 (1940)
- 31) V. Hněsová, V. Smělý und Í. Ernest, Chem. Listy 48, 847 (1954)

der einzelnen Thioketale sowie ihrer Reduktionsprodukte sei auf die Kapitel D, E und F verwiesen.

Durch 8stündiges Erhitzen unter Rückfluß in benzolisch-methanolischer Lösung mit überschüssigem Raney-Nickel entstanden aus den Thioketalen die entsprechenden Mono- und Dicarbonsäuren. Von Wichtigkeit war, daß man die Methylester einsetzte; die Reaktionen verliefen dann glatt und in guten Ausbeuten. Bei der reduktiven Entschwefelung von Thioketalen mit freier Carboxylgruppe konnte wohl - wie an einem Beispiel gezeigt wird - die erwartete Carbonsäure erhalten werden, aber in so geringer Ausbeute - vermutlich infolge verschiedener Nebenreaktionen, wie Katalysatorblockierung, Salzbildung usw. - daß von einer praktischen Anwendung abgesehen werden mußte. So wurde versucht, aus dem 6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1)-trithiokeetal (XXX) die Penta-decansäure (XXXII) zu erhalten:



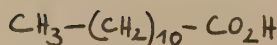
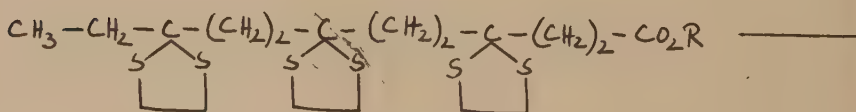
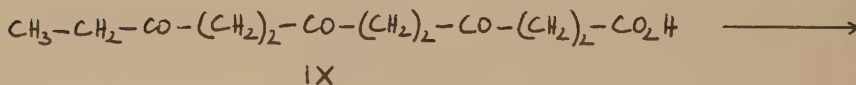
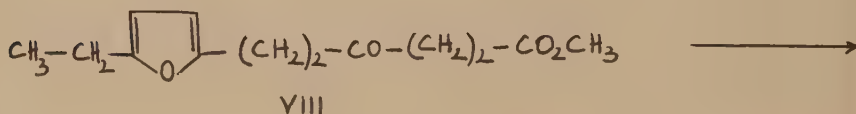
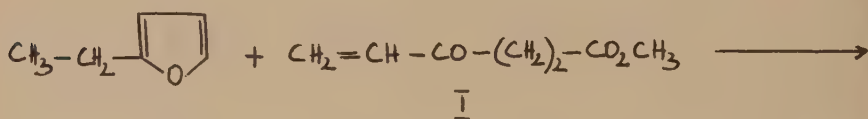
Aus 3 g XXX konnten nach besonderer Aufarbeitung (siehe experiment Teil) nur 50 mg (3.5 % d. Th.) XXXII vom Schmp. 52.5-54° aus Eisessig/dest. Wasser (3:1) erhalten werden. Der Mischschmp. mit Pentadecansäure, die durch reduktive Entschwefelung des Methyl-esters (XXXI) gewonnen wurde (siehe Kapitel D, Abschnitt 4), zeigte keine Depression.

D) Einzelne langkettige aliphatische Monocarbonsäuren

1) Dodecansäure (Laurinsäure) (XII)

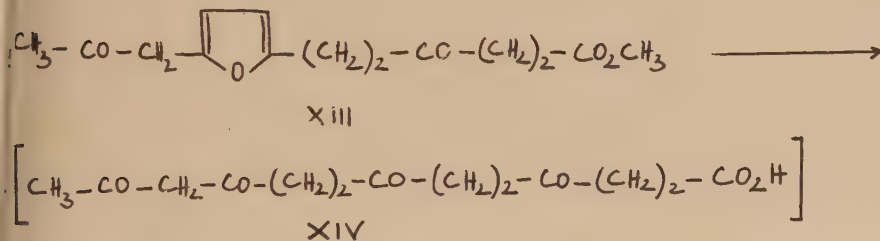
Der erste Schritt zur Darstellung von XII war die substituierende Addition von I an 2-Äthyl-furan. Das gebildete 2-Äthyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (VIII) wurde durch

6stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure/Methanol (1:1) zur 4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1) (IX) aufgespalten. Deren Umsetzung mit Dithioäthylenglykol bei Gegenwart von BF_3 -Ätherat lieferte das 4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1)-trithioketal (X), das mit 5-proz. methanolischer Schwefelsäure zum 4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1)-methylester-trithioketal (XI) verestert und mit Raney Nickel reduktiv entschwefelt wurde; die Verseifung ergab in über 90-proz. Ausbeute XII.



2) Tridecansäure (XIX)

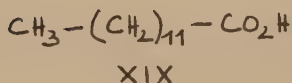
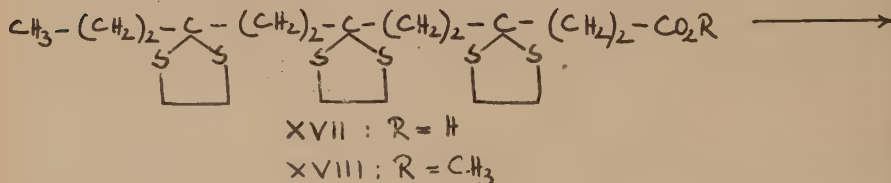
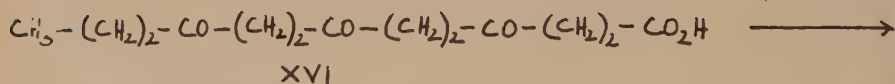
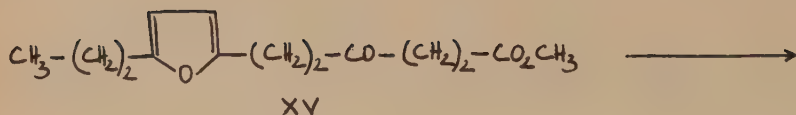
Für die Darstellung von XIX wurde zunächst 2-Furyl-aceton an I addiert. Bereits nach 45 Min. entstand das 2-Acetonyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XIII) in 51-proz. Ausbeute. Sowohl eine Verlängerung der Erhitzungsdauer als auch eine Temperatursteigerung über 120° verringerte die Ausbeute, wobei starke Verharzung auftrat. Der Versuch, XIII zur 4.7.10.12-Tetra-oxo-tridecansäure-(1) (XIV) hydrolytisch aufzuspalten gelang nicht.



Mehrfache Änderung der Säurekonzentration, Erhitzungsdauer und Reaktionstemperatur ergaben jeweils ein dunkles Harz, aus dem auch durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln keine definierte Verbindung erhalten wurde.

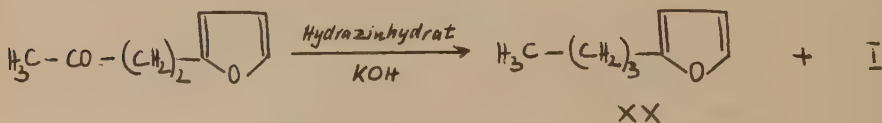
Um dennoch zur gewünschten Tridecansäure zu gelangen, begannen wir die substituierende Addition des 2-Propyl-furans an I. Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von VIII erhielten wir die Ausgangsstoffe unverändert zurück. Erst nach 12 1/2stdg. Erhitzen entstand das gewünschte 2-Propyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XV) in 70-proz. Ausbeute. Die Aufspaltung zur 4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1) (XVI) verlief jetzt glatt und XIX konnte über das 4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1)-trithioetal (XVII) und dessen Methylester (XVIII) erhalten werden.



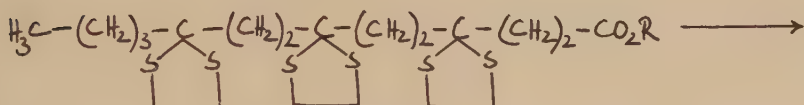
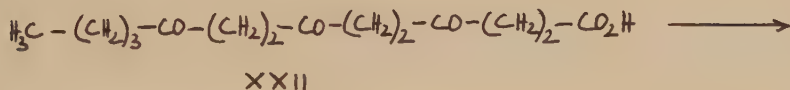
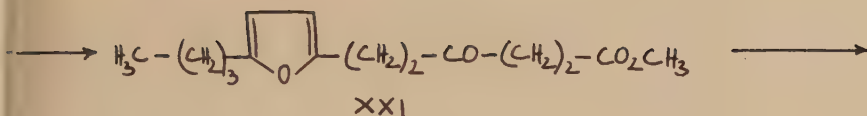


3) Tetradecansäure (Myristinsäure)(XXV)

Zur Synthese von XXV gingen wir vom 2-Butyl-furan (XX) aus, das wir durch HUANG-MINLON-Reduktion ³²⁾ des 2-Furfuryl-acetons erhielten. Ähnlich wie bei XV bildete sich erst nach langer Zeit das erwartete 2-Butyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XXI), das über die 4.7.10-Trioxo-tetradecansäure-(1) (XXII), deren Trithioetal (XXIII) und den entsprechenden Methylester (XXIV) in XXV übergeführt wurde.

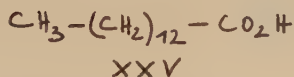


32) Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946)

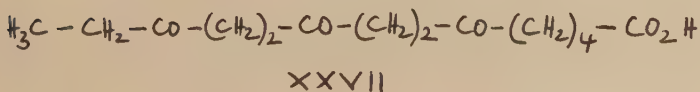
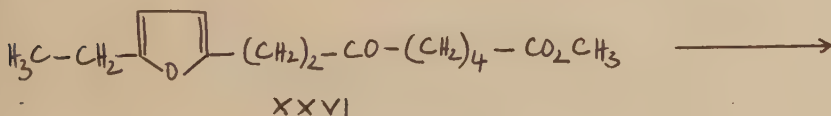


XXIII: R = H

XXIV: R = CH₃

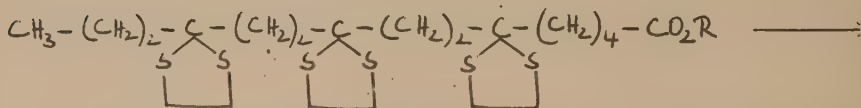
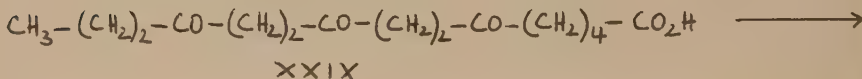
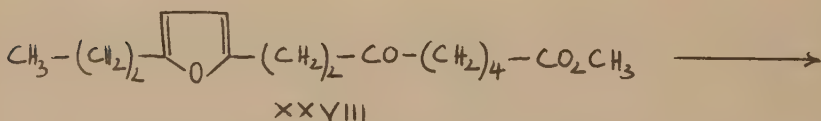


Außerdem wurde damit begonnen, XXV durch Addition von 2-Äthyl-furan an III zum 2-Äthyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXVI) und dessen Aufspaltung zur 6.9.12-Trioxo-tetradecan-säure-(1) (XXVII) darzustellen. Die Reduktion konnte aus zeitlichen Gründen leider nicht mehr durchgeführt werden.



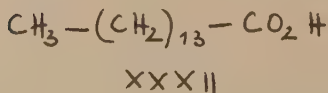
4) Pentadecansäure (XXXII)

Die Addition von 2-Propyl-furan an III führte zum 2-Propyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXVIII), das durch Ringöffnung 6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1) (XXIX) ergab. XXIX wurde zum kristallinen 6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1)-trithioketal (XXX) umgesetzt. Die anschließende Veresterung mit methanolischer Schwefelsäure lieferte 6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1)-methyl-ester-trithioketal (XXXI) als klebriges, gummiartiges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht und wegen seiner Zersetzlichkeit bei hoher Temperatur nicht destilliert werden konnte. Es gelang schließlich das rohe XXXI zur Endstufe XXXII zu entschwefeln.



XXX: R = H

XXXI: R = CH₃ (Rohprodukt)



5) Palmitinsäure (XXXVIII)

Zur Darstellung von XXXVIII wurden 2 Wege beschritten, die in Tabelle 3 dargestellt sind:

a) Aus 2-Propyl-furan und IV gelangten wir zum 2-Propyl-5-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XXXIII), das nach 48stündiger Reaktionsdauer in befriedigender Ausbeute anfiel. Die Ringspaltung geschah wie bereits geschildert; dabei wurde im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen die Carbomethoxy-Gruppe nur teilweise verseift und damit ein Gemisch aus 7.10.13-Trioxo-hexadecan-säure-(1) (XXXIV) und deren Methylester (XXXV) gefaßt. Dieses konnte mit 20-proz. Na_2CO_3 -Lösung quantitativ getrennt werden. XXXIV wurde zum 7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-(1)-trithioketal (XXXVI) ketalisiert. Zur Gewinnung von XXXVIII setzten wir XXXV zum 7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-methylester-trithioketal (XXXVII) um, welches wie XXXI nur als öliges Rohprodukt zu fassen war, aus dem jedoch nach Entschwefelung und Verseifung reine Palmitinsäure vom Schmp. $63-66^\circ$ entstand.

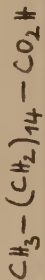
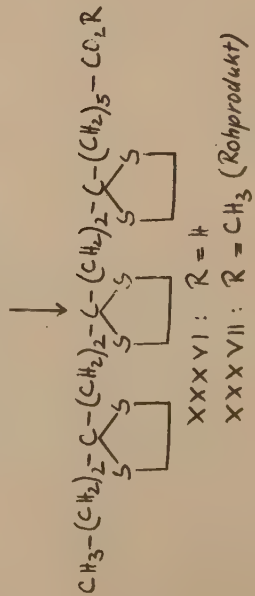
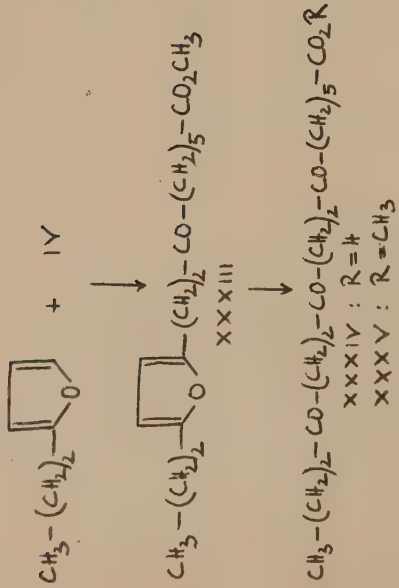
b) Beim zweiten Weg unterwarfen wir 2-Furfuryl-aceton und III der Addition, die hier recht schnell vonstatten ging. Das gebildete 2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXXIX) fiel in farblosen Blättchen vom Schmp. $55-56^\circ$ (aus Petrol-äther) an. Die Ringspaltung lieferte die 6.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1) (XL). Über das 6.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1)-tetrathioketal (XLI) und dessen Methylester (XLII) - beide in kristalliner Form - erhielten wir XXXVIII vom Schmp. $64-65^\circ$.

6) Margarinsäure (XLVII)

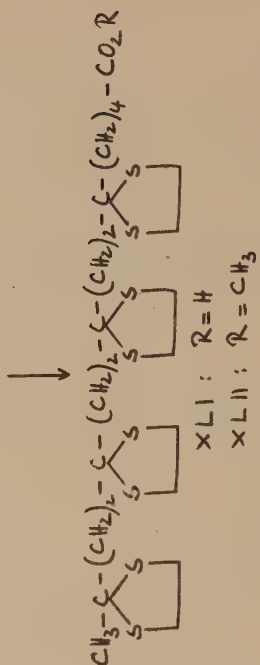
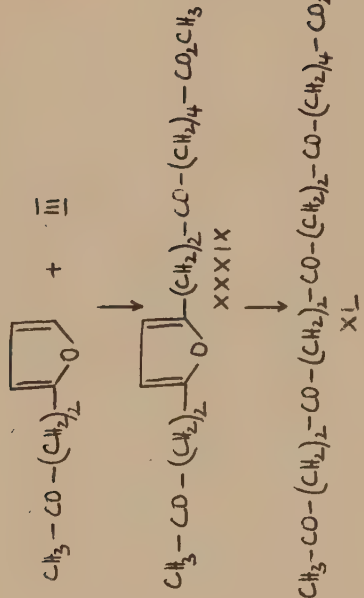
Als letzte Verbindung in dieser homologen Reihe stellten wir XLVII dar. Ausgehend vom kristallinen 2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XLIII) - aus 2-Furfuryl-aceton und IV leicht zugänglich - entstand durch Ringöffnung die 7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1) (XLIV) und über das

Tabella 3

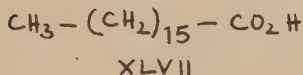
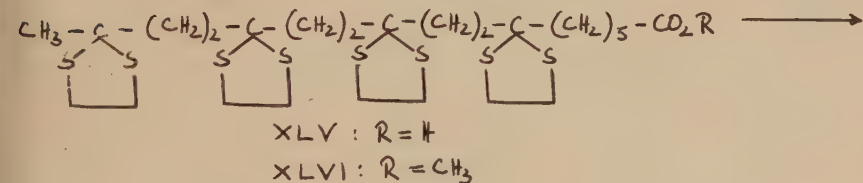
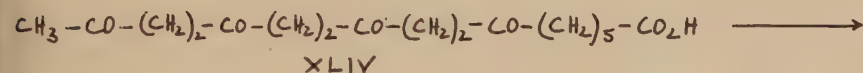
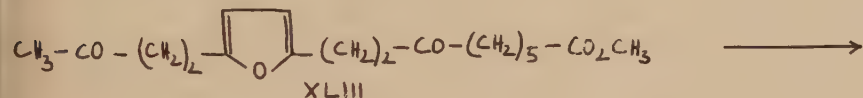
Weg a:



Weg b:



7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1)-tetrathioketal (XLV)
und dessen Methylester (XLVI) XLVII.



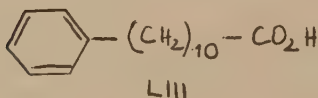
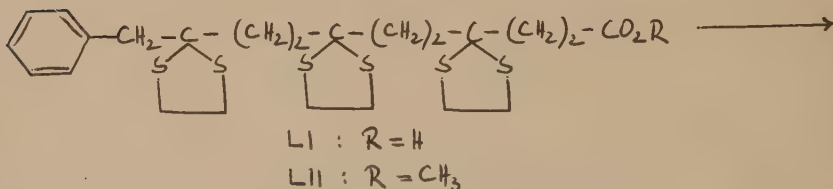
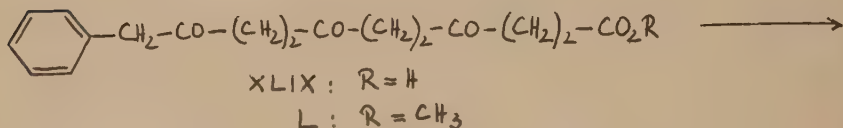
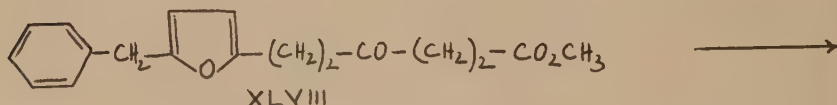
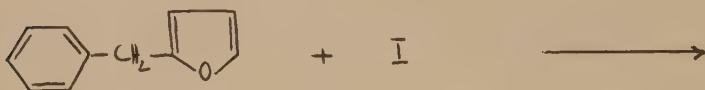
7) 11-Phenyl-undecansäure (LIII)

Um sowohl die außerordentliche Vielseitigkeit als auch die bequeme präparative Methodik unseres Aufbauprinzips zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren zu zeigen, stellten wir eine Säure mit ω-ständiger Phenylgruppe, die 11-Phenyl-undecansäure (LIII) dar.

2-Benzyl-furan ³³⁾ addierte sich unter den bekannten Bedingungen an I zum 2-Benzyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-

33) R. Paul, Bull. Soc. chim. France 2, 2231 (1935)

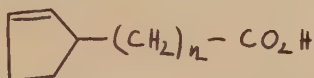
furan (XLVIII), das in einem Methanol/Benzol/konz. Salzsäure-Gemisch in 11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1) (XLIX) übergeführt wurde. Arbeitete man mit geringerer Salzsäurekonzentration (genaue Angaben siehe experiment. Teil), so erhielt man den entsprechenden Methylester (L). Über die Stufen des 11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-trithioketals (LI) und dessen Methylester (LII) kamen wir zu LIII.



E) Dihydrohydnocarpussäure (LXII) und Dihydrochaulmoograsäure (LXVIII)

Die Lepra, lange Zeit als unheilbar geltend und in verschiedenen Ländern Asiens, Afrikas und manchen Teilen Europas auch heute noch verbreitet - die Schätzungen belaufen sich auf 7 bis 10 Millionen Aussätzige - wird entweder mit Sulfonen oder

mit einer Kombination aus Sulfonen und Chaulmoograöl ³⁴⁾ bekämpft. Früher stand zur erfolgreichen Behandlung nur das Chaulmoograöl ³⁵⁾ aus den Samen von Flacourtiaceen zur Verfügung, dessen wirksames Prinzip die Hydnocarpussäure (LIV) und die Chaulmoogra-säure (LV) sind.



LIV : $n = 10$

LV : $n = 12$

Beide Säuren wurden von F. B. POWER und F. H. GORNALL ³⁶⁾ neben Laurin-, Myristin-, Stearinsäure usw. im Chaulmoograöl erkannt. Sie liegen in Form der Glyceride, z. B. als Chaulmoogra-di-hydnocarpin und Hydnocarpo-di-chaulmoogrin ³⁷⁾ vor. Neben der Hydnocarpussäure und Chaulmoogra-säure, die meist als Glyceride, als Athylester (Antileprol) oder als Salze oral oder parenteral appliziert wurden, prüfte man Verbindungen mit ähnlicher Konstitution sowie die von C. R. NOLLER und R. ADAMS ³⁸⁾ synthetisierten Dihydrohydnocarpussäure (LXII) und Dihydrochaulmoogra-säure (LXVIII) ³⁹⁾. K. BURSCHKIES ⁴⁰⁾ wies nach, daß für das

34) K. O. Møller, Pharmakologie als theoretische Grundlage einer rationellen Pharmakotherapie, 2. Aufl., Verlag B. Schwabe u. Co., Basel 1953, S. 107

35) H. Schlossberger: Chaulmoograöl. Springer-Verlag, Berlin 1938

36) J. chem. Soc. [London] 85, 846 (1904)

37) A. Bömer und H. Engel, Z. Unters. Nahrungsmittel Genußmittel 57, 113 (1929); C. 1929 II, 1092

38) J. Amer. chem. Soc. 48, 1080 (1926)

39) W. M. Stanley, G. H. Coleman, C. M. Greer, J. Sacks und R. Adams, J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45, 121 (1934); C. 1934 I, 3755

40) Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 405 (1940)

Zustandekommen des Heileffektes entgegen früheren Ansichten die Doppelbindung im Fünfring nicht unbedingt erforderlich ist. Durch Reduktion der Carboxylgruppe zur Alkoholgruppe und deren Veresterung suchte man die heilende Wirkung zu erhöhen. So stellte z. B. Th. WAGNER-JAUREGG ⁴¹⁾ den Chaulmoogrylalkohol her. Der Zimtsäurechaulmoogrylester erwies sich sehr wirksam bei Rattenlepra.

In diesem Kapitel berichten wir über eine neue Synthese der Dihydrohydnocarpussäure (LXII) und der Dihydrochaulmoogra-säure (LXVIII).

Nach unserem Aufbauprinzip für langkettige aliphatische Carbonsäuren sind auch diese beiden Säuren leicht zugänglich geworden. Ausgangsstoffe hierfür sind das Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (I) bzw. das Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton (III) und das 2-Cyclopentylmethyl-furan (LVI) ⁴²⁾.

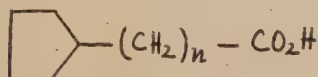
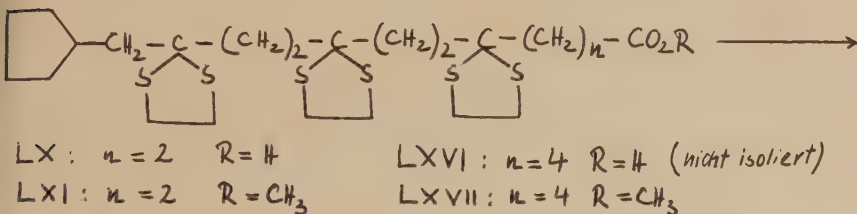
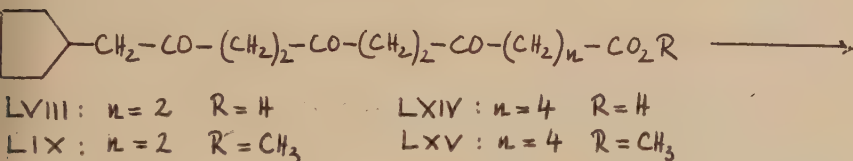
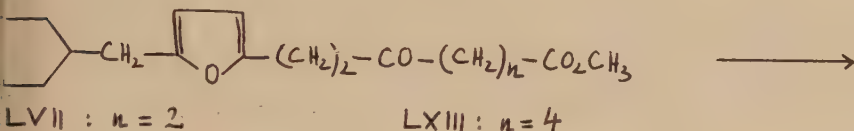
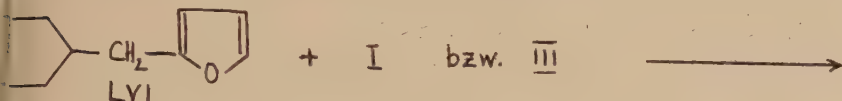
Zur Darstellung von LXII erhitzen wir I und LVI unter Rückfluß bei 120-130° unter Stickstoff bei Anwesenheit katalytischer Mengen wäßriger SO₂-Lösung. Das in sehr guter Ausbeute anfallende 2-Cyclopentylmethyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (LVII) lieferte beim Erhitzen mit einem Methanol/Benzol/konz. Salzsäure-Gemisch 11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1) (LVIII) neben ihrem Methylester LIX vom Schmelzintervall 75-113°. Die Trennung gelang durch 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur mit 20-proz. Na₂CO₃-Lösung, wobei LIX zurückblieb und nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Methanol rein war. Die durch Ansäuern des Filtrats mit verd. Salzsäure gewonnene Säure LVIII zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser einen konstanten Schmelzpunkt. Für die Überführung von LVIII in LXII stellten wir aus LVIII das 11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-trithioketal (LX) und dessen Methylester LXI dar. Durch

41) Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1973 (1938)

42) C. H. Schmidt, Chem. Ber. 90, 1352 (1957); 91 28 (1958)

istdg. Kochen von LXI mit Raney-Nickel in methanolisch-
benzolischer Lösung entstand der Dihydrohydnocarpussäure-
methylester, der als Rohprodukt mit 10-proz. äthanolischer
Kalilauge zu LXII verseift wurde.

Zur Dihydrochaulmoograsäure (LXVIII) kamen wir auf analogem
Wege, indem wir von LVI und III ausgingen.



LXII : n = 10

LXVIII : n = 12

F) Einzelne langkettige aliphatische Dicarbonsäuren

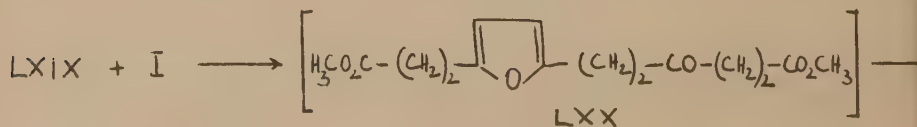
Analog der Darstellungsweise für Monocarbonsäuren gelangt man zu Dicarbonsäuren, wenn man entweder von α -substituierten Furanen ausgeht, deren Substituent eine ω -ständige Carboxylgruppe trägt, oder 2 Moleküle Vinyl-(ω -carbalkoxy-alkyl)-keton an Furan in 2.5-Stellung addiert.

1) Undecan-dicarbonsäure-(1.11) (Brassylsäure) (LXXIV)

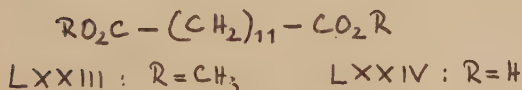
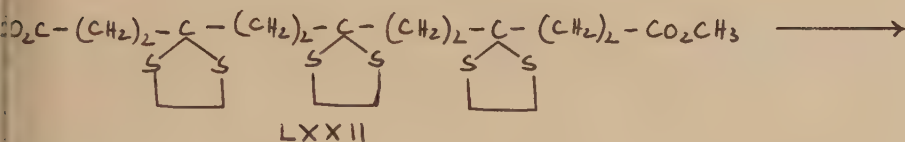
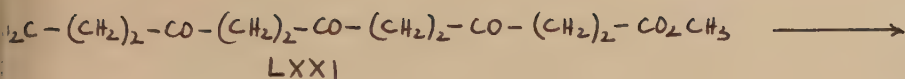
Auf dem gleichen Weg wie A. v. BAEYER⁴³⁾ und W. MARCKWALD²⁾ B-[Furyl-(2)]-propionsäure erhielten, stellten wir durch Natrium-Amalgam-Reduktion des B-[Furyl-(2)]-acrylsäure-methylesters den B-[Furyl-(2)]-propionsäure-methylester (LXIX) dar.



Wir versuchten nun, LXIX an I unter den bekannten Bedingungen zu addieren. Wir erhielten jedoch nicht das erwartete 2-(2-Carbomethoxy-äthyl)-5-(3-oxo-5-carbomethoxypentyl)-furan (LXX), sondern bereits die ringoffene Verbindung, den 3.6.9-Trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)-dimethylester (LXXI). Durch Änderung der Versuchsbedingungen konnten wir weder LXX erhalten noch die Ausbeute an LXXI verbessern; es trat immer starke Verharzung auf. Die Tatsache, daß entgegen den bisherigen Erfahrungen, mit der substituierenden Addition gleichzeitig Ringspaltung auftrat, dürfte darin begründet sein, daß LXIX von der Darstellung her noch essigsäurehaltig war.



43) Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 357 (1877)

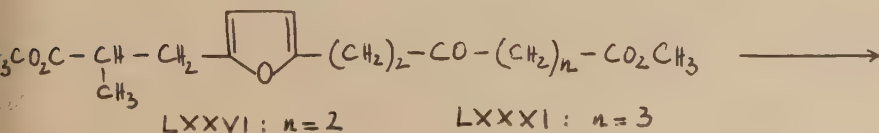


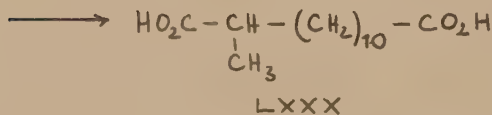
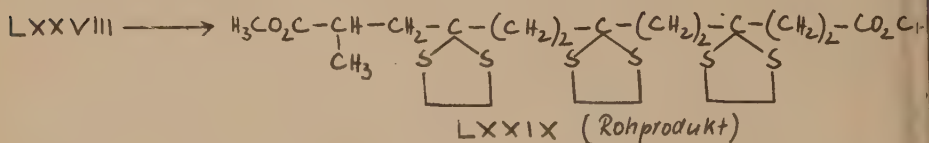
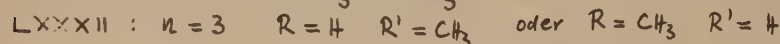
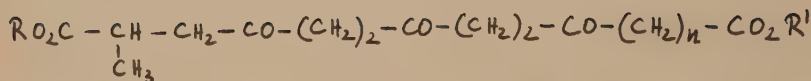
2) 1-Methyl-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (LXXX)

Analog LXIX erhielten wir aus β -[Furyl-(2)]-methacrylsäure-methylester den α -Furfuryl-propionsäure-methylester (LXXV).



LXXV addierte sich an I zum 2-(2-Carbomethoxy-propyl)-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (LXXVI), das zum 1-Methyl-3.6.9-trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)-monomethylester (LXXVII), unter milderen Bedingungen zum Dimethylester LXXVIII aufgespalten wurde. Aus LXXVIII entstand über das entsprechende Trithioketal LXXIX, dessen reduktive Entschwefelung und anschließende Verseifung 1-Methyl-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (LXXX), als eine Dicarbonsäure mit seitenständiger Methylgruppe lieferte.





Durch Addition von LXXV an IIb wurde 2-(2-Carbomethoxy-propyl)-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (LXXXI) und durch dessen Aufspaltung 1-Methyl-3.6.9-trioxo-dodecan-dicarbonsäure-(1.12)-monomethylester (LXXXII) erhalten. Seine Reduktion zur 1-Methyl-dodecan-dicarbonsäure-(1.12) konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

3 a) Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (LXXXVIII)

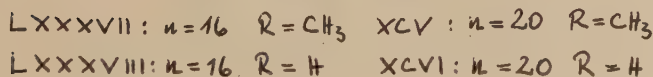
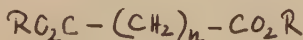
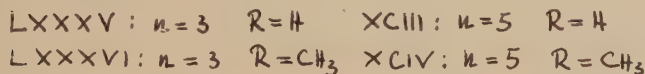
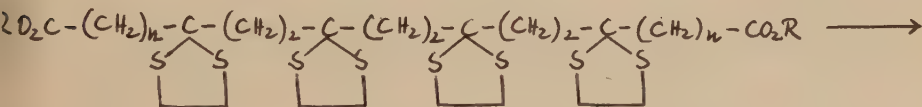
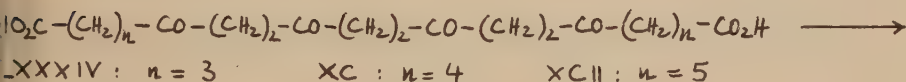
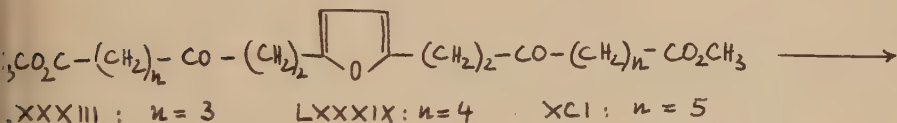
b) 5.8.11.14-Tetraoxo-octadecan-dicarbonsäure-(1.18) (XC)

c) Eikosan-dicarbonsäure-(1.20) (Phellogensäure) (XCVI)

Durch bifunktionelle Addition von Furan an IIb bzw. III bzw. IV gelangten wir zum 2.5-Bis-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (LXXXIII) bzw. 2.5-Bis-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (LXXXIX) bzw. 2.5-Bis-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XCI), die alle gut kristallisieren. Ihre hydrolytische Ringöffnung mit Methanol/konz. Salzsäure führte zur 4.7.10.13-Tetraoxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (LXXXIV) bzw. 5.8.11.14-Tetraoxo-

Octadecan-dicarbonsäure-(1.18) (XC) bzw. 6.9.12.15-Tetraoxo-
 eikosan-dicarbonsäure-(1.20) (XCII). LXXXIV und XCII konnten
 über die Thioketale LXXXV bzw. XCIII, deren Veresterung zu
 LXXXVI bzw. XCIV und anschließende Reduktion zu den Dimethyl-
 estern LXXXVII bzw. XCV und deren Verseifung in die Hexadecan-
 dicarbonsäure-(1.16) (LXXXVIII) bzw. Eikosan-dicarbonsäure-(1.20)
 (XCVI) übergeführt werden.

XC konnte aus zeitlichen Gründen nicht mehr zur Octadecan-
 dicarbonsäure-(1.18) reduziert werden.



4) Darstellung der 6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)
(XCII) über bifunktionelle Pyrrol-Addition

Nachdem bereits I. D. WEBB und G. T. BORCHERDT ⁴⁴⁾ und E. BUCHTA und Mitarbb. ^{1a,b,g,h)} substituierende Additionen am Pyrrol durchführten, addierten wir IV an Pyrrol unter der katalytischen Wirkung von wäßriger SO_2 -Lösung. Die Reaktion verlief glatt bei höherer Temperatur ohne Anwendung von Druck und war bereits nach 40 Min. beendet. Das gebildete 2.5-Bis-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-pyrrol (XCVII) konnte nach dem Umkristallisieren aus Methanol in farblosen, glänzenden Kristallen vom Schmp. $75-77^\circ$ gefaßt werden.

Die Aufspaltung des Pyrrolringes kann nicht mittels eines Methanol/konz. Salzsäure-Gemisches erfolgen, da bei Anwesenheit von Säuren leicht Verharzung eintritt. G. L. CIAMICIAN und Mitarbb. ^{45,46)} sowie R. WILLSTATTER und W. HEUBNER ⁴⁷⁾ konnten Pyrrol durch Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wasserfreiem Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung zum Succinaldehyd-dioxim aufspalten. S. P. FINDLAY ⁴⁸⁾ ersetzte das Natriumcarbonat durch Natriumhydrogencarbonat und konnte dadurch die Ausbeute verbessern.

Zur Aufspaltung von XCVII arbeiteten wir analog der Vorschrift von S. P. FINDLAY ⁴⁸⁾ und erhielten nach 12stündigem Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumhydrogencarbonat in Äthanol 6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)-dimethylester-tetraoxim (XCVIII) als kristallines Produkt, das aus keinem der üblichen Lösungsmittel umzukristallisieren war. Schließlich zeigte sich ein N-Methyl-pyrrolidon/Aceton-Gemisch (1:2) als recht geeignet und ergab nach 3maligem Umkristallisieren reines XCVIII vom Schmp. $178-180^\circ$.

44) J. Amer. chem. Soc. 73, 752 (1951)

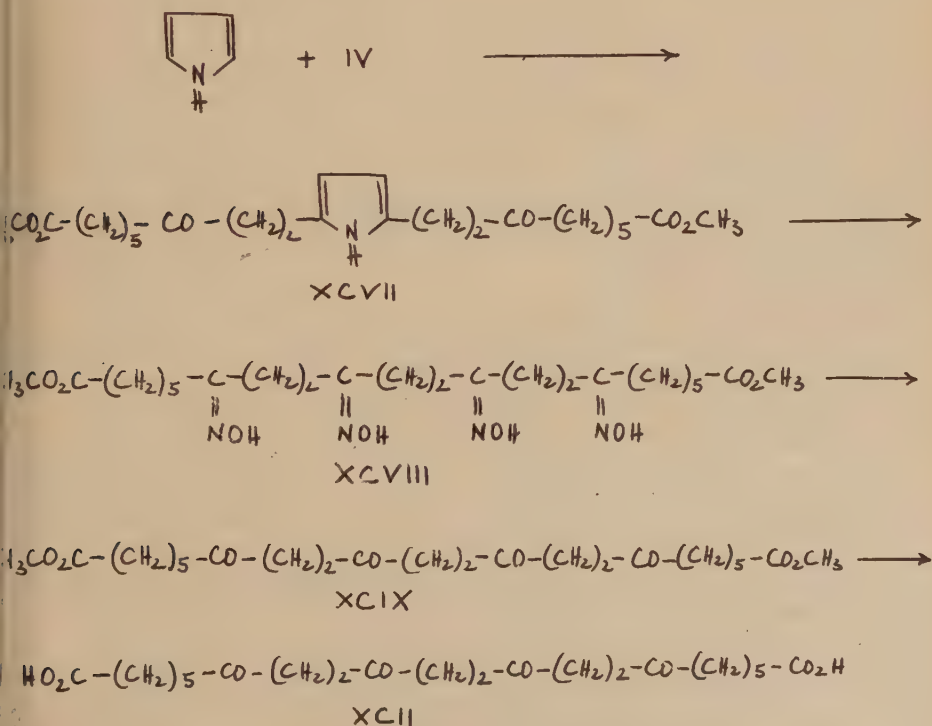
45) G. L. Ciamician und M. Dennstedt, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 533 (1884)

46) G. L. Ciamician und C. U. Zanetti, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1986 (1889)

47) Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3871 (1907)

48) J. org. Chemistry 21, 644 (1956)

XCVIII wurde mit salpetriger Säure ⁴⁹⁾ in den 6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.20)-dimethylester (XCIX) übergeführt. Zum Vergleich mit der über das Furanderivat XCI dargestellten 6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.20) (XCII) (siehe Kapitel F Abschnitt 3) wurde XCIX verseift. Da die Verseifung mit Methanol/konz. Salzsäure (1:1) zu einem Säure/Methylester-Gemisch vom Schmelzintervall 126-132° führte, das sich nicht wie üblich trennen ließ (Unlöslichkeit in 20-proz. Natriumcarbonat-Lösung), kochten wir XCIX mit Dioxan/konz. Salzsäure (1:1). Dabei bildete sich XCII, das mit dem oben beschriebenen Produkt - nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und den gefundenen μ ,H-Werten - identisch war.

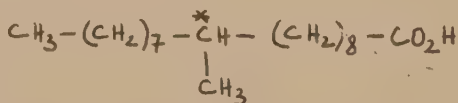


⁴⁹⁾ C. Harries, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1187 (1902)

G) Biologisch wirksame, langkettige aliphatische Verbindungen

1) Allgemeines

Abgesehen von der Vielzahl gesättigter und ungesättigter Fettsäuren sowie höherer Alkohole, die in Form von Fetten, Ölen und Wachsen vorkommen, sind in neuerer Zeit Verbindungen bekannt geworden, die großes biochemisches Interesse besitzen. So gibt E. LEDERER ⁵⁰⁾ eine Zusammenfassung über die Struktur und biologische Wirkung zahlreicher Lipide der Mycobakterien. Die wichtige Tuberculostearinsäure wurde von R. J. ANDERSON und E. CHARGAFF ⁵¹⁾ aus Tuberkelbazillen isoliert und als d(-)-10-Methyl-stearinsäure erkannt.



Die bislang umstrittene Zusammensetzung der Phthionsäure, die ebenfalls aus menschlichen Tuberkelbazillen isoliert wurde und von besonderem Interesse ist, da sie, wenn man sie gesunden Tieren injiziert, charakteristische tuberkulöse Schädigungen hervorruft, ist heute geklärt. Wie neuere Arbeiten ⁵²⁾ zeigen, handelt es sich um Gemische homologer ungesättigter Fettsäuren mit 23 bis 31 C-Atomen.

Ein recht reizvolles Gebiet bilden die in jüngster Zeit mit dem Namen **P h e r o m o n e** bezeichneten Insektenstoffe. Darunter versteht man biologisch aktive Substanzen, die von einem Individuum nach außen abgeschieden werden und in Spurenmengen im Rezeptororgan eines zweiten spezifische Reaktionen auslösen. Hierher gehören z.B. der Sexuallockstoff des Seidenspinners und die Königinnensubstanz der Biene.

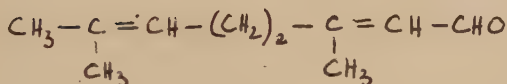
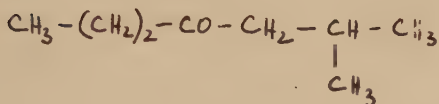
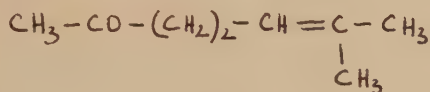
50) Angew. Chem. 72, 372 (1960)

51) J. biol. Chemistry 85, 77 (1929)

52 a) J. D. Chanley und N. Polgar, Nature [London] 166, 693 (1950)

b) J. Cason, N. K. Freeman und G. Sumrell, J. biol. Chemistry 192, 415 (1951); J. Cason und G. Sumrell, ebenda 192, 405 (1951); J. Cason und G. J. Fonken, ebenda 220, 391 (1952)

Bei den Ameisen sind schon länger charakteristische Duftstoffe wie z.B. 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6), Propyl-isobutylketon und Citral bekannt ⁵³⁾.



Weiterhin konnten A. BUTENANDT und Mitarbb. den Sexuallockstoff der Wasserwanze (*Belostoma indica*) als trans- Δ^2 -Hexenol-(1)-acetat ⁵⁴⁾ und den des Seidenspinners (*Bombyx mori*) als 1o-trans, 12-cis-Hexadekadien-ol-(1) ⁵⁵⁾, dem sie den Namen Bombykol gaben, aufklären.

53) A. Butenandt, Naturwissenschaften 46, 461 (1959)

54) A. Butenandt und Nguyễn-Đặng Tâm, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 308, 277 (1957)

55) a) A. Butenandt, Jahrbuch der Max-Planck-Ges. 1959, Göttingen

b) siehe Fußnote 53)

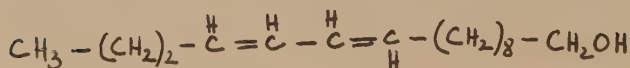
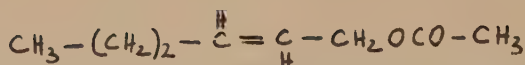
c) E. Hecker, Umschau 59, 465 und 499 (1959)

d) A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm und E. Hecker, Z. Naturforsch. 14b, 283 (1959)

e) A. Butenandt, R. Beckmann und E. Hecker, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 324, 71 (1961)

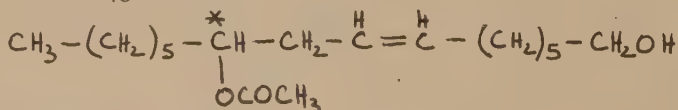
f) A. Butenandt, R. Beckmann und D. Stamm, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 324, 84 (1961)

g) A. Butenandt und E. Hecker, Angew. Chem. 73, 349 (1961)



Die 3 anderen theoretisch möglichen und auch synthetisierten cis-trans-Isomeren des Bombykols zeigen im biologischen Test am Seidenspinnermännchen eine nur sehr geringe Aktivität ^{55g)}. Die Struktur des Bombykols, das vom Weibchen ausgeschieden wird und Männchen über große Entfernung hinweg anzulocken vermag, wurde von A. BUTENANT und Mitarbb. nach 20-jähriger Arbeit aufgeklärt, nachdem sie erst in den letzten Jahren aus 5000 kg Seidenspinner-Kokons (500 000 paarige Drüsen weiblicher Spinner) 12 mg seines kristallisierten 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-esters isolieren konnten. Bei der Verseifung entstand der biologisch aktive Lockstoff-Alkohol. Durch IR- und UV-Spektroskopie, oxydativen Abbau mittels Kaliumpermanganat, Hydrierung zum Cetylalkohol und durch Synthese konnte schließlich die Struktur gesichert werden.

Die Isolierung, Strukturaufklärung und Synthese des Sexuallockstoffes des Schwammspinners (*Porthetria dispar* L.), der in den U.S.A. alljährlich großen Schaden anrichtet, gelang M. JACOBSON, M. BEROZA und W. JONES ⁵⁶⁾. Es handelt sich dabei um die rechtsdrehende Form des 10-Acetoxy-1-hydroxy-cis-7-hexadecens, das den Namen Gyptol erhielt, und das somit ebenfalls ein ungesättigter Alkohol der C₁₆-Reihe ist.

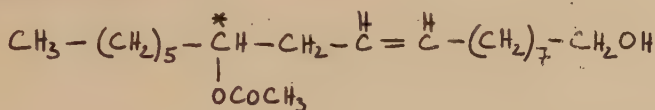


Bemerkenswert ist, daß - im Gegensatz zum Bombykol - die Spezifität der Lockstoffwirkung nicht auf den natürlichen C₁₆-Alkohol beschränkt ist, denn wie M. JACOBSON ⁵⁷⁾ fand, stellt auch

56) J. Amer. chem. Soc. 83, 4819 (1961)

57) J. org. Chemistry 25, 2074 (1960)

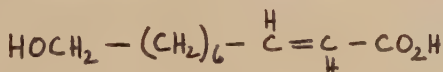
das durch Synthese erhaltene Racemat und außerdem das 12-Acetoxy-1-hydroxy-cis-9-octadecen einen hochwirksamen Schwammspinner-Sexuallockstoff dar.



Da diese Stoffe evtl. eine große wirtschaftliche Bedeutung für die biologische Schädlingsbekämpfung erlangen können - sie haben gegenüber den bisherigen Insektiziden wie DDT usw. nicht die Nachteile einer Resistenzbildung und Toxizität - ist es wichtig, ähnlich gebaute Substanzen zu synthetisieren und sie auf ihre Wirksamkeit zu prüfen (siehe später).

Eine weitere Gruppe der Pheromone stellen die Fraßlockstoffe dar. Wie G. HESSE und Mitarbb. ⁵⁸⁾ am Beispiel des Fichtentrüsselkäfers (*Hylobius abietis*) zeigen konnten, handelt es sich um Ester ungesättigter Fettsäuren, die erst durch Autoxydation wirksam werden.

Im Weiselfuttersaft (Gelée royale) der Honigbiene (*Apis mellifica*) findet sich als wichtiger Bestandteil die von G. F. TOWNSEND und C. C. LUCAS ⁵⁹⁾ isolierte und von A. BUTENANDT und H. REMBOLD ⁶⁰⁾ aufgeklärte 16-Hydroxy-2-trans-decensäure-(1).



58 a) G. Hesse, H. Kauth und R. Wächter, Z. angew. Entomol. 37, 239 (1955)

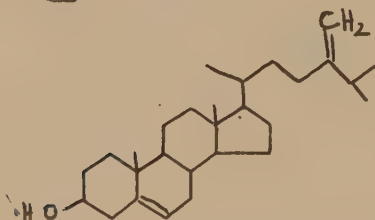
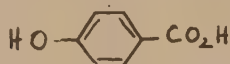
b) H. Kauth und W. Madel, ebenda 37, 345 (1955)

c) Dissertation F. Less, Universität Erlangen 1960

59) Biochem. J. 34, 1155 (1940)

60) Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 308, 284 (1957)

Über weitere Bestandteile des Weiselfuttersaftes berichteten
W. H. BROWN und Mitarbb. ⁶¹⁾;



Eine Synthese der 10-Hydroxy-2-trans-decensäure-(1) beschrieben neuerdings G. I. FRAY, R. H. JAEGER, E. D. MORGAN, R. ROBINSON und A. D. B. SLOAN ⁶²⁾.

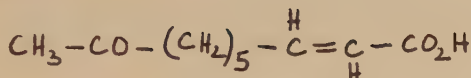
Die als "Königinnensubstanz" bekannte 2-trans-Decenon-(9)-säure-(1) stellt eine von der Königin der Honigbienen sezernierte Verbindung dar. Sie wurde von T. REICHSTEIN und Mitarbb. ⁶³⁾ isoliert, aufgeklärt und von verschiedenen Autoren bereits syn-

61) W. H. Brown und R. J. Freure, Can. J. Chem. 37, 2042 (1959);
W. H. Brown, E. E. Felauer und R. J. Freure, ebenda 39, 1086
(1961)

62) Tetrahedron 15, 18 (1961)

63) Helv. chim. Acta 43, 1682 (1960)

thetisiert ⁶⁴⁾.

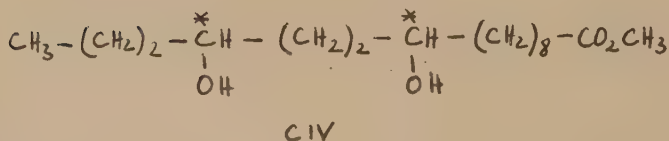
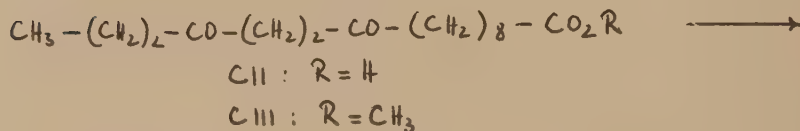
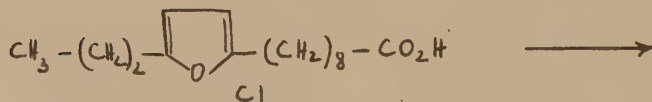
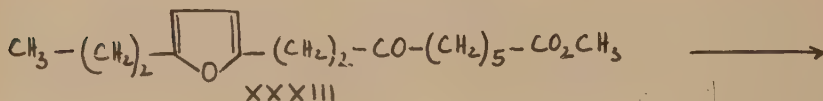
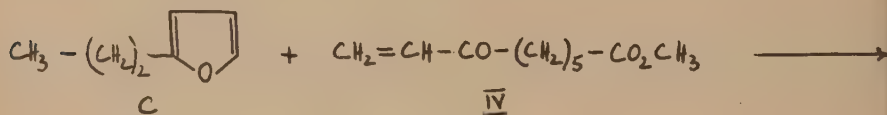


2) Versuch einer Synthese des Hexadekadien-(10.12)-ol-(1)

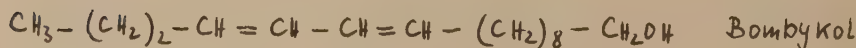
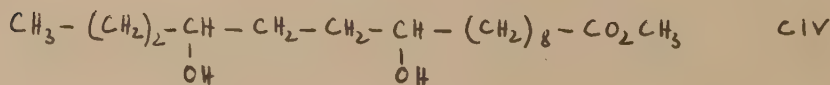
Wie auf Seite 21 bei der Darstellung der Palmitinsäure (Weg a) beschrieben wurde, addierten wir zunächst 2-Propylfuran (C) an IV zu XXXIII. Durch HUANG-MINLON-Reduktion ³²⁾ unter gleichzeitiger Verseifung der Carbomethoxygruppe von XXXIII erhielten wir in guter Ausbeute 2-Propyl-5-(8-carboxy-octyl)-furan (CI). Durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß mit einem Methanol/konz. Salzsäure-Gemisch (1:1) entstand ein Gemisch aus 10.13-Dioxo-hexadecansäure-(1) (CII) und 10.13-Dioxo-hexadecansäure-(1)-methylester (CIII), das in 20-proz. Na₂CO₃-Lösung aufgeschlämmt wurde. Dabei blieb CIII ungelöst und es bildete sich das ebenfalls in konz. Na₂CO₃-Lösung unlösliche Na-Salz von CII. Es wurde abgenutscht und das Methylester/Salz-Gemisch in destilliertem Wasser aufgeschlämmt; hierbei ging das Na-Salz in Lösung und durch Ansäuern mit verd. Salzsäure konnte CII ausgefällt werden. Die Trennung von CII und CIII war nahezu quantitativ. Die NaBH₄-Reduktion ⁶⁵⁾ von CIII lieferte den 10.13-Dihydroxy-

-
- 64 a) R. C. Callow und N. C. Johnston, Bee World 41, 152 (1960)
 b) M. Barbier, E. Lederer und T. Nomura, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 251, 1133 (1960)
 c) K. Eiter, Angew. Chem. 73, 619 (1961)
 d) J. Kennedy, N. J. Corkindale und R. A. Raphael, J. chem. Soc. [London] 1961, 3813
 e) M. Barbier und M. Hügel, Bull. Soc. chim. France 5, 951 (1961);
 Synthese des cis-Isomeren: M. Barbier und M. Hügel, Bull. Soc. chim. France 7, 1324 (1961)
- 65) Eine Zusammenfassung über die "Anwendung von komplexen Borhydriden und von Diboran in der organischen Chemie" findet sich bei E. Schenker, Angew. Chem 73, 81 (1961)

hexadecansäure-(1)-methylester (CIV) vom Schmelzintervall 53-59°, was auf das Vorliegen eines Gemisches der zwei möglichen Racemate deutete.

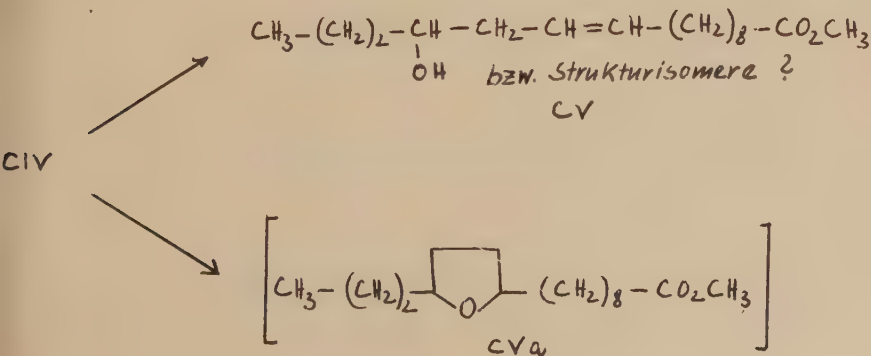


Vergleicht man CIV mit dem Bombykol, so ist bereits eine nahe strukturelle Verwandtschaft zu erkennen:



Wir versuchten nun in zahlreichen Ansätzen zunächst durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser und nachfolgende LiAlH_4 -Reduktion des entstandenen Dienesters CVII das Hexadekadien-(10.12)-ol-(1), das als Gemisch der theoretisch 4 möglichen cis-trans-Isomeren erwartet wurde, zu erhalten.

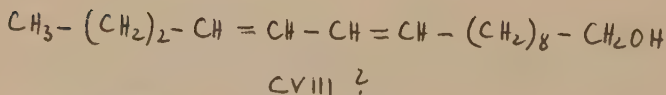
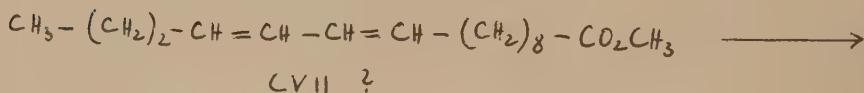
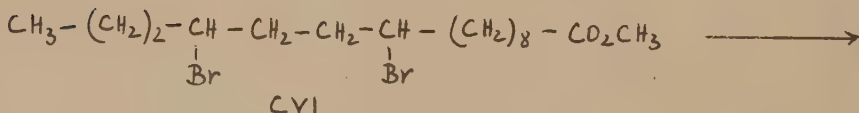
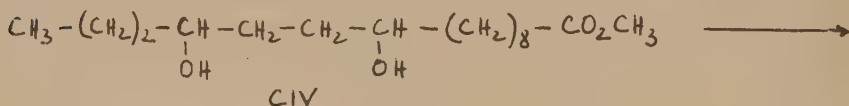
Zuerst erhitzen wir CIV unter Stickstoff mit Kaliumhydrogensulfat kurze Zeit auf 260° bei aufgesetztem Steigrohr. Dabei entstand ein farbloses Öl vom Sdp. 0.05 $125-126^\circ$, welches Kaliumpermanganat in Eisessig und Brom in Eisessig entfärbte. Sein IR-Absorptionsspektrum (siehe Abb. 1) zeigt eindeutig eine breite OH-Bande bei $2.81-2.95\mu$, weiterhin das Vorliegen einer CH-Gruppierung bei 3.39μ und der CO-Schwingung von der Carbo-methoxygruppe bei 5.73μ . Daraus und aus der C,H-Bestimmung (siehe experiment. Teil) ist zu schließen, daß sich aus CIV nur 1 Molekül Wasser abgespalten hat. Die Bildung des Tetrahydrofuran-Derivates CVa ist auf Grund des IR-Spektrums auszuschließen. Es könnte sich also rein formal der Hexadecen-(10)-ol-(13)-carbonsäure-(1)-methylester (CV) gebildet haben. Selbstverständlich ist hierbei weder die Lage der OH-Gruppe noch die der Doppelbindung gesichert, da die Abspaltung von 1 Molekül Wasser auch an der 13-ständigen OH-Gruppe stattgefunden haben könnte. Eine Strukturaufklärung durch oxydativen Abbau usw. wurde nicht durchgeführt.



Nach einer Arbeit über spezifische Dehydratation von Terpenalkoholen von E. v. RUDLOFF⁶⁶⁾ unterwarfen wir CIV der Wasserabspaltung mittels Aluminiumoxyd (WOELM neutral, Akt.-Stufe I) bei Anwesenheit geringer Mengen Pyridin, durch 6stündiges Erhitzen auf 220° unter Stickstoff. Als bald setzte die Wasserabspaltung ein und es bildete sich ein farbloses Öl vom Sdp._{0.1-0.05} 127°, das Brom in Eisessig entfärbte. Siedepunkt und C,H-Analysenwerte weisen auf eine Identität mit CV bzw. Strukturisomeren hin.

Bei einem zweiten Dehydratationsversuch wurde analog gearbeitet, jedoch 12 Stdn. erhitzt. Wir erhielten ein farbloses Öl, das in Fraktionen vom Sdp._{0.05} 122° und Sdp._{0.05} 137° getrennt werden konnte. Die C,H-Analysenwerte des höher siedenden Öles stimmen gut mit denen von CV überein, die der niedriger siedenden Flüssigkeit deuten ebenfalls auf nur teilweise Wasserabspaltung.

Weitere Versuche, um zum Hexadekadien-(10.12)-ol-(1) (CVIII) zu gelangen, bestanden im Austausch der beiden OH-Gruppen gegen Brom, HBr-Abspaltung und LiAlH₄-Reduktion.



66) Can. J. Chem. 39, 1860 (1961)

Wir arbeiteten mit PBr_3 in absol. Benzol. Der entstandene 10.13-Dibrom-hexadecansäure-(1)-methylester (CVI) destillierte bei Sdp._{0.01-0.03} 163-168° unter starker HBr-Abspaltung. Eine stimmende Analyse war daher nicht zu erwarten. Deshalb unterwarfen wir das rohe CVI der HBr-Abspaltung mittels Pyridin analog den Angaben von E. BUCHTA und H. SCHLESINGER⁶⁷⁾. Dabei konnten wir neben einer geringen Menge einer bei Sdp._{0.01} 134-135° übergehenden Fraktion (vermutlich ein Strukturisomeres von CVII, da annähernd gleiche C,H-Werte!) ein farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 118-119° fassen, das nach den UV- und IR-Absorptionsspektren mit dem Hexadekadien-(10.12)-carbonsäure-(1)-methylester (CVII) identisch zu sein scheint. Sein UV-Spektrum in Äthanol (siehe Abb. 2) zeigt ein Maximum bei 230 m μ . Damit ist das Vorliegen konjugierter Doppelbindungen sehr wahrscheinlich gemacht und eine Übereinstimmung mit dem UV-Spektrum des 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-esters des Bombykols (ebenfalls ein Maximum bei 230 m μ durch konjugierte Doppelbindungen) von A. BUTENANDT und Mitarbb.^{55e)} gegeben. Das IR-Absorptionsspektrum von CVII (siehe Abb. 3) zeigt im Gegensatz zum IR-Spektrum von CV (siehe Abb. 1) und dem von CVIII (siehe Abb. 4) keine OH-Valenzschwingungsbande mehr. Ferner ist daraus zu entnehmen, daß keine freie Carboxylgruppe, sondern die Carbomethoxygruppe vorliegt, deren CO-Valenzschwingung bei 5.72 μ liegt. Wiederum ist die CH-Bande bei 3.37 μ sichtbar und bei 14.00 μ die "rocking-Schwingung", welche auf eine ununterbrochene Kette von mindestens 4 CH_2 -Gruppen^{55f)} hinweist.

Ungeachtet der unbefriedigenden C-Werte (sie liegen durchwegs zu tief) unterwarfen wir CVII der LiAlH_4 -Reduktion in absol. Äther. In guten Ausbeuten konnten wir ein farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 119° fassen, das Brom in Eisessig entfärbte. Zum Nachweis der evtl. Identität mit CVIII wurden folgende Untersuchungen angestellt:

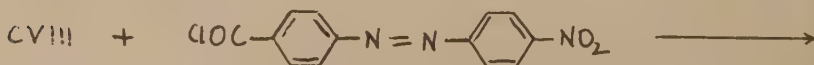
a) C,H-Bestimmung: Die C-Werte sind auch bei mehrfacher Versuchsdurchführung und wiederholter Verbrennung stets zu tief; die

H-Werte stimmen gut. Der fehlende Betrag auf 100 % ist Sauerstoff, wie eine Bestimmung⁶⁸⁾ ergab.

- b) Das IR-Absorptionsspektrum (siehe Abb. 4) zeigt ziemliche Ähnlichkeit mit dem des Bombykols von A. BUTENANDT und Mitarbeitern^{55f)}: eine OH-Valenzschwingungsbande bei 2.90μ , eine CH-Schwingung bei 3.41μ , eine Bande bei 9.50μ (primäre Alkoholgruppe) und wiederum eine kleine Bande der "rocking-Schwingung" bei 13.93μ , die auf eine ununterbrochene Kette von mindestens 4 CH_2 -Gruppen^{55f)} deutet.
- c) Auf die Aufnahme des UV-Spektrums konnte verzichtet werden, da bereits das der Vorstufe CVII eindeutig den Nachweis für das Vorliegen konjugierter Doppelbindungen erbrachte und dies bei der LiAlH_4 -Behandlung nicht verändert werden.
- d) Die Hydrierung von CVIII in absol. Äthanol mit PtO_2 als Katalysator ergab nach der nahezu theoretischen Menge aufgenommenen Wasserstoffs Cetylalkohol (CIX), dessen Echtheit durch drei sehr gut stimmende C,H-Werte belegt wurde. Der Schmp. lag nach 4maligem Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol bei $50-51^\circ$ in Übereinstimmung mit A. DUNSTAN, F. THOLE und P. BENSON⁶⁸⁾.

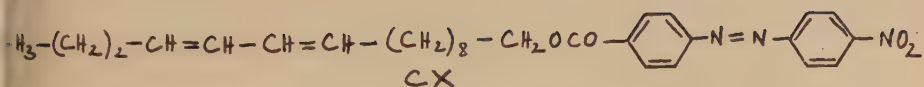


- e) Die Veresterung von CVIII mit 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid⁶⁹⁾ in absol. Benzol bei Anwesenheit geringer Mengen Pyridin ergab den 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester (CX), der aus n-Hexan oder Aceton nach 4maligem Umkristallisieren in hellroten Kristallen vom Schmp. $90.5-93^\circ$ anfiel.



68) J. chem. Soc. [London] 105, 785 (1914)

69) Hergestellt nach E. Hecker, Chem. Ber. 88, 1666 (1955)



A. BUTENANDT und E. HECKER^{55g)} geben für die vier 4'-Nitroazobenzol-carbonsäure-(4)-ester der isomeren Hexadekadien-(10.12)-ole-(1) folgende Schmp. (Kofler-Mikroskop) an:

10-cis,12-cis:	Schmp. 97°
10-cis,12-trans:	Schmp. 95-96°
10-trans,12-cis:	Schmp. 95.5-96.5° (Bombykol)
10-trans,12-trans:	Schmp. 114-115°

Bei der C,H,N-Bestimmung von CX stimmten die Stickstoff- und Wasserstoff-Werte sehr gut, der Kohlenstoff lag jedoch um rund 2 % zu tief.

Wegen der Gefahr der Autoxydation, wie man sie auch beim Linol- und Linolenalkohol und den entsprechenden Säuren kennt, wurden alle Operationen nach Möglichkeit unter Stickstoff ausgeführt. Bei verschiedenen Arbeitsprozessen ließ es sich aber nicht vermeiden, daß die Substanzen mit Luftsauerstoff in Berührung kamen; außerdem wurde stets peroxydfreier Äther verwendet.

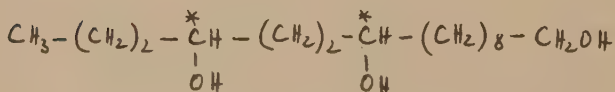
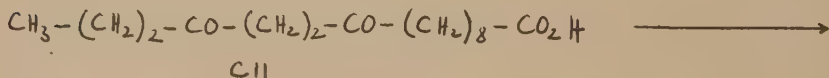
Daß sich unser "Hexadekadien-(10.12)-ol-(1) (CVIII)" bei längerem Stehenlassen veränderte, erbrachte folgender Versuch: Die gleiche Substanz wurde an drei verschiedenen Tagen hintereinander analysiert; bei gleichbleibenden Wasserstoff-Wert (eine Zunahme des Sauerstoff-Wertes durch Autoxydation macht sich hier nur geringfügig bemerkbar) nahm der Kohlenstoff-Wert pro Tag um ca. 1 % ab.

1. Tag:	4.319 mg Subst.	12.421 mg CO ₂	4.879 mg H ₂ O
	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. C 80.60	H 12.68
		Gef. C 78.49	H 12.64
2. Tag:	3.500 mg Subst.	9.941 mg CO ₂	3.962 mg H ₂ O
	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. C 80.60	H 12.68
		Gef. C 77.52	H 12.67

3. Tag ^{no}	8.353 mg Subst.	23.462 mg CO ₂	9.238 mg H ₂ O
	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	Ber. C 80.60	H 12.68
		Gef. C 76.65	H 12.38

Recht interessant ist die Mitteilung von A. BUTENANDT, R. BECKMANN und E. HECKER ^{55c}), wonach der 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester des Bombykols sich beim Stehenlassen an der Luft rasch verändert, was sich an der Abnahme und schließlich am völligen Verschwinden der biologischen Aktivität nach der Verseifung erkennen läßt. Die Ester des Linol- und des Linolenalkohols verhalten sich ähnlich. Die genannten Autoren vermuten, daß die Instabilität dieser Derivate auf Autoxydationsvorgänge am Alkoholrest zurückgeht.

Um weitere, dem Bombykol strukturell nahe verwandte Alkohole in Händen zu haben, unterwarfen wir CII der LiAlH₄-Reduktion in absol. Tetrahydrofuran. Wir erhielten das Hexadecan-triol-(1.10.13) (CXI A + CXI B) vom Schmelzintervall 73-80°, was wiederum auf das Vorliegen des Gemisches der zwei möglichen Racemate deutet. Ihre Trennung gelang durch Umkristallisieren aus 40-proz. Äthanol, wobei CXI A vom Schmp 93-94° anfiel; durch Verdünnen der Mutterlauge mit soviel Wasser bis keine weitere Fällung mehr eintrat, wurde CXI B erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus 25-proz. Äthanol bei 68-70° schmolz.



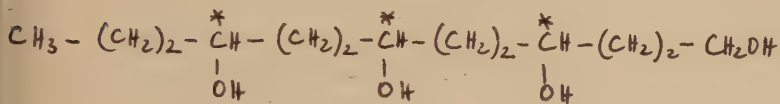
CXI A: Schmp. 93-94°

CXI B: Schmp. 68-70°

Die LiAlH_4 -Reduktion von 4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1) (XVI) führte zum Tridecan-tetrol-(1.4.7.10) (CXII) mit 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen, dessen Racematgemisch nicht getrennt werden konnte und nach 3maligem Umkristallisieren aus Di-isopropyläther bei $72-84^\circ$ schmolz.



XVI



CXII

M. JACOBSON ⁷⁰⁾, dem mit seinen Mitarbb. die Isolierung, Strukturaufklärung und Synthese des Gyptols ⁵⁶⁾ (siehe S. 36) gelang, hatte darum gebeten, unsere Substanzen CIV, CXI A und CXI B auf ihre Lockwirkung an verschiedenen Insekten prüfen zu dürfen. Die Substanzen wurden am 13. April 1962 abgeschickt; die Ergebnisse werden publiziert, sobald die Untersuchungen abgeschlossen sind.

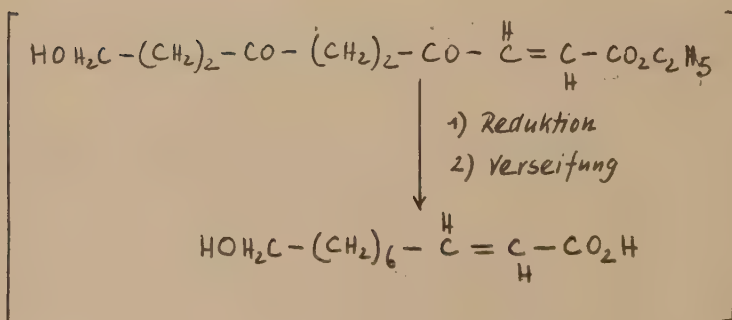
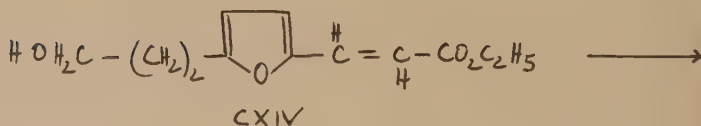
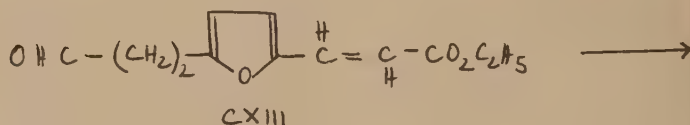
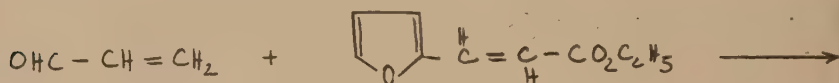
3) β -[3-Hydroxypropyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (CXIV)

Wie auf S. 37 erwähnt, ist die 10-Hydroxy-2-trans-decensäure-(1) wichtiger Bestandteil des Gelée royale, dem Weiselfuttersaft der Honigbiene.

Die Synthese dieser Säure, die wir aus zeitlichen Gründen leider nicht zu Ende führen konnten, begannen wir mit der substituierenden Addition des β -[Furyl-(2)]-acrylsäure-äthyl-

70) United States Department of Agriculture
Pesticide Chemicals Research Branch
Entomology Research Division
105 South Lab., ARC, Beltsville, Maryland U.S.A.

esters (trans-Form) an Acrolein. Bei Anwesenheit von wenig wäßriger SO_2 -Lösung erhielten wir nach 4stündigem Erhitzen im Ölbad bei 130° unter Normaldruck β -[2-Formyläthyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (CXIII), der durch sein Oxim und sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert wurde. Die NaBH_4 -Reduktion⁶⁵⁾ in einem Tetrahydrofuran/Dioxan/Wasser-Gemisch brachten den β -[3-Hydroxypropyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (CXIV). Durch Furanringspaltung, Reduktion der beiden Oxogruppen und Verseifung sollte die 10-Hydroxy-2-trans-decensäure-(1) zugänglich sein.

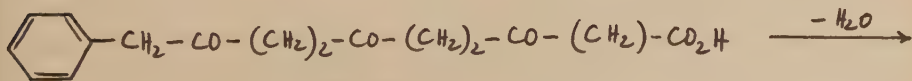


H) Ausblick

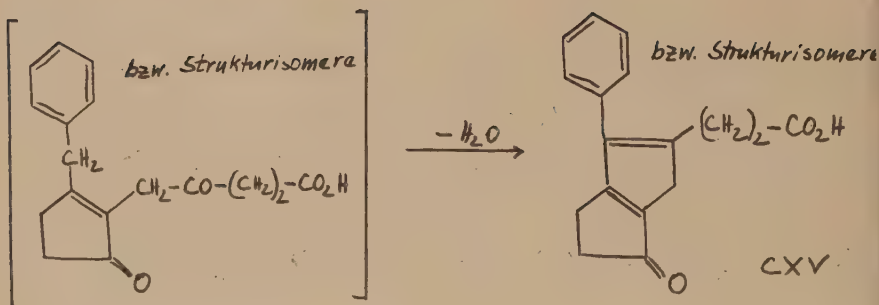
Nach unserem Aufbauprinzip, ausgehend von Vinyl-(ω-carb-alkoxy-alkyl)ketonen sowie Furanen und Pyrrolen mit mindestens einer freien α-Stellung ist es möglich, eine Vielzahl bekannter und unbekannter Säuren auf relativ bequeme Weise darzustellen. Die als Zwischenprodukte gefaßten Polyoxo-Verbindungen mit 1.4-ständigen Oxogruppen können wiederum zum Aufbau neuer Substanzen dienen.

γ-Diketone sind in saurem Medium recht beständig. Hierin unterscheiden sie sich von δ- und ε-Diketonen, die bekanntlich in sauren und alkalischen Lösungen leicht Cyclohexanon- bzw. Cyclopentenon-Derivate bilden. γ-Diketone reagieren jedoch nur in alkalischem Milieu unter Cyclopentenon-Ringbildung. Auf diese Art gelang H. HUNSDIECKER¹⁷⁾, der darauf hinwies, daß es an brauchbaren und bequemen Verfahren für die Herstellung von γ-Diketonen fehle, die Synthese des Jasmons.

Um unsere Polyoxo-mono- und -dicarbonsäuren zu prüfen, ob sie Cyclisierungsreaktionen eingehen, kochten wir 11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1) (XLIX) mit wäßriger 4-proz. Kalilauge. Nachdem 3 Oxogruppen jeweils in γ-Stellung zueinander stehen, waren theoretisch 4 isomere Cyclopentenon-Derivate zu erwarten. Die in sehr guter Ausbeute erhaltene Substanz stimmte aber in ihren C,H-Werten nicht mit den erwarteten Isomeren überein. Wir vermuteten deshalb einen zweiten Ringschluß der noch vorhandenen freien CO-Gruppe mit einer Methylengruppe. Die C,H-Werte der hieraus resultierenden Verbindung CXV stimmen mit den gefundenen sehr gut überein. Welches Strukturisomere vorliegt, wurde nicht untersucht.

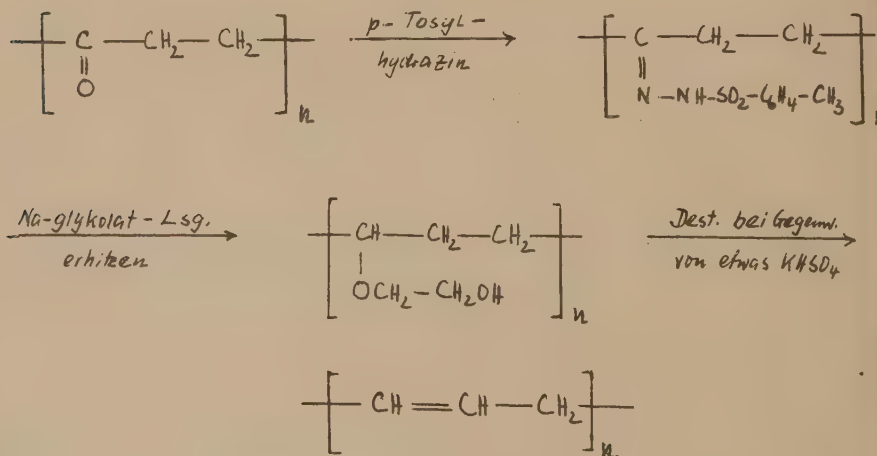


XLIX



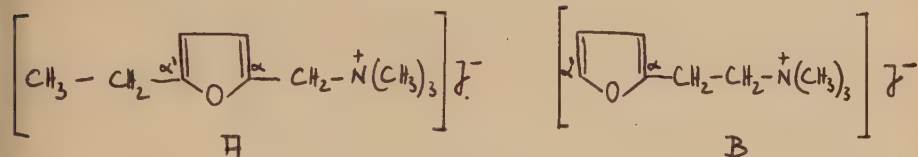
Eindeutiger wird der alkalische Ringschluß einer unserer Dioxo-Verbindungen verlaufen, da hier die Zahl der Isomeren eingeschränkt ist.

Weiterhin wäre zu prüfen, inwieweit sich die BAMFORD-Reaktion ⁷¹⁾ zwecks Einführung von Doppelbindungen auf unsere Polyoxo-Säuren anwenden ließe:



71) W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1952. 4735

Abschließend sei noch erwähnt, daß in neuerer Zeit Furan-Derivate des Typs A und B als Parasympathicomimetica ⁷²⁾ erkannt wurden:



Es wäre interessant festzustellen, wie sich die Wirksamkeit der Verbindung B ändert, wenn unsere Vinylkomponenten sich in der α' -Stellung dieser Verbindung addieren.

72) A. K. Armitage und H. R. Ing, Brit. J. Pharmacol. 9, 376 (1954); C.A. 49, 10918b (1955)

EXPERIMENTELLER TEIL ^{*)}

Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton (III) und

Vinyl-(ϵ -carbomethoxy-pentyl)-keton (IV)

Man arbeitet zur Darstellung von III und IV analog den von E. BUCHTA und G. HEINZ ^{1c,d)} angegebenen Vorschriften, jedoch mit dem doppelten Ansatz. Dadurch werden Zeitersparnis und Ausbeuteverbesserungen (bei III um 5.3 %, bei IV um 11 %) erzielt.

2-Äthyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (VIII)

14.2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I und 9.6 g frisch destilliertes 2-Äthyl-furan ⁷³⁾ werden in ein 100-ccm-Kölbchen gebracht dazu gibt man als katalysator 0.5 ccm konz. wäßrige SO₂-Lösung. Um eine Verharzung möglichst auszuschalten werden noch 1-2 Spatzen Hydrochinon zugesetzt. Dann rückflußt man unter Stickstoff (Ballon) 2 Stdn. Die Anfangstemperatur des Ölbadest liegt bei 130° und wird nach einiger Zeit bis 160° gesteigert. Als Zeichen be-

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

73) Hergestellt nach A. K. Armitage und H. R. Ing, siehe Fußnote 72)

ginnender Addition findet bald eine bräunliche Verfärbung statt, die zum Schluß tief rotbraun wird. Das Rückfließen läßt nach. Die Reaktionslösung gießt man in einen Claisenkolben, zieht die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe i. Vak. bei einer Ölbadtemperatur bis 126° unter Stickstoff ab und destilliert die zurückbleibende, dunkle, hochviskose Masse i. Hochvak. unter Stickstoff. Fast farbloses Öl vom Sdp._{0.1} $116-119^{\circ}$, das nach einigen Tagen gelb wird; Ausb. 11.2 g (44 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal destilliert.

5.068 mg Subst.	12.160 mg CO ₂	3.380 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O ₄ (238.3)	Ber. C 65.54	H 7.56
	Gef. C 65.46	H 7.47

4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1) (IX)

15 g VIII werden mit einem Gemisch aus 35 ccm konz. Salzsäure und 35 ccm Methanol 6 Stdn. unter Stickstoff bei $140-150^{\circ}$ (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Danach wird aus der bräunlichen Reaktionslösung das Methanol/Salzsäure-Gemisch i. Vak. abgezogen und noch einige Zeit im siedenden Wasserbad erhitzt. Es bleibt ein hellbraunes, kristallines Produkt zurück. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Blättchen vom Schmp. $114-115^{\circ}$; Ausb. 11.4 g (75 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal aus heißem Wasser umkristallisiert.

5.280 mg Subst.	11.525 mg CO ₂	3.520 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₅ (242.3)	Ber. C 59.49	H 7.49
	Gef. C 59.56	H 7.46

4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1)-trithioketal (X)

5g IX werden mit 11.6 g (100-proz. Überschuß) Dithioäthylen-glykol versetzt. Nach Zugabe von 5.2 ccm BF₃-Ätherat tritt unter starker Erwärmung Lösung ein. Man läßt das Kölbchen verschlossen

stehen und nach 15 Min. erstarrt die vorher bräunliche Flüssigkeit zu einer hellen, kristallinen Masse. Hernach wird noch 2 Tage verschlossen stehen gelassen, der Kristallbrei abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Die farblose Substanz wird im Vakuum-Exsikkator über CaCl_2 (kein Silicagel, da es unter Schwarzfärbung unbrauchbar wird!) getrocknet. Rohschmp. 100-104°. Ausb. 9.2 g (95 % d. Th.). Nach 4maligem Umkristallisieren aus Ligroin liegt der Schmp. bei 106-107°.

3.932 mg Subst.	6.580 mg CO_2	2.220 mg H_2O
10.489 mg "	30.680 mg BaSO_4	
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_6$ (470.8)	Ber. C 45.92	H 6.42 S 40.87
	Gef. C 45.67	H 6.32 S 40.15

4.7.10-Trioxo-dodecansäure-(1)-methylester-trithioketal (XI)

In einen 2-l-Kolben mit Kühler bringt man 11.5g X sowie ein Gemisch aus 1 l Methanol und 50 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß. Durch öfteres Umschwenken tritt bald vollkommene Lösung ein. Dann wird der Kolbeninhalt in ein 2-l-Becherglas gegossen, außen mit Eis gekühlt und über Nacht stehen gelassen. Anderntags wird XI, das in farblosen Nadeln auskristallisiert, abgenutscht und mit wenig Methanol gewaschen. Rohschmp. 64-67°; Ausb. 10 g (84.7 % d. Th.). Nach 4maligem Umkristallisieren aus Methanol liegt der Schmp. bei 65-66°.

4.673 mg Subst.	8.085 mg CO_2	2.820 mg H_2O
10.222 mg "	29.220 mg BaSO_4	
$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_6$ (484.8)	Ber. C 47.07	H 6.65 S 39.68
	Gef. C 47.22	H 6.76 S 39.26

Dodecansäure (Laurinsäure) (XII)

Eine Lösung von 4 g XI in 100 ccm Benzol und 150 ccm Methanol und 80 ccm einer methanolischen Raney-Nickel-Suspension ⁷⁴⁾

74) Hergestellt aus der von der Firma Degussa (Hanau) gelieferte wäßrigen Raney-Nickel-Suspension durch etwa 10maliges Dekantieren und Aufschlämmen mit Methanol.

(so dickflüssig, daß sie aus dem Meßzylinder noch gut ausfließt) werden in einem 500-ccm-Kolben im Wasserbad 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Holzstäbchen, um heftiges Stoßen zu vermeiden!). Anderntags wird vom Raney-Nickel dekantiert und die trübe Lösung durch ein großes Filter heiß filtriert. Man kocht das im Kolben zurückbleibende Raney-Nickel 5mal mit je 100 ccm Benzol aus und filtriert die jeweils dekantierte Lösung ab. Vorsicht beim Abfiltrieren ist geboten, da Entzündungsgefahr durch noch vorhandenes aktives Raney-Nickel! Man achte deshalb darauf, daß wenig Raney-Nickel auf das Filter gelangt und dieses stets benzolfeucht bleibt. Die Filtrate werden vereinigt und die Lösungsmittel i. Vak., am Schluß im siedenden Wasserbad abgezogen. Es bleibt der seifig riechende Laurinsäure-methylester zurück, der als Rohprodukt verseift wird. Man füllt in ein 100-ccm-Kölbchen, gibt 50 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung hinzu und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Dann wird das Äthanol abgezogen, schließlich noch kurze Zeit im siedenden Wasserbad erhitzt und die zurückbleibende, trockene, seifenflockenartige Masse mit Wasser aufgenommen, wobei eine trübe, schäumende Seifenlösung entsteht, die mit verd. Salzsäure tropfenweise angesäuert wird. Die Laurinsäure scheidet sich in farblosen, auf der Oberfläche schwimmenden Kristallen ab; Ausb. an Rohprodukt vom Schmp. $40-44^{\circ}$ 1.5 g (91 % d. Th.). Nach 3maligem Umkristallisieren aus 40-proz. Essigsäure schmilzt XII bei $44-46^{\circ}$ (Lit. ⁷⁵⁾: 44°).

4.802 mg Subst.	12.640 mg CO ₂	5.190 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₄ O ₂ (200.3)	Ber. C 71.95	H 12.08
	Gef. C 71.85	H 12.09

75) F. Stohmann und E. Wilsing, J. prakt. Chem. 32, 88 (1885);
F. Krafft, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1415 (1880)

2-Acetonyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XIII)

In ein 100-ccm-Kölbchen bringt man 23 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, 20 g 2-Furyl-aceton ^{76a}), 0.8 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und eine Spatelsitze Hydrochinon. Nach dem Aufsetzen des Kühlers und eines Stickstoff-Ballons rückflußt man 45 Min. bei 120° (Ölbad). Die Adduktbildung greift hier im Gegensatz zu der Darstellung von XV schnell durch, jedoch ist die Verharzung bei längerer Rückflußdauer sehr groß. Nach dem Abziehen der nicht-umgesetzten Ausgangsstoffe destilliert man das zurückbleibende, dunkelbraune Öl i. Hochvak. Bei Sdp._{0.01-0.02} 175-177° geht ein gelbliches Öl über, das nach einigen Tagen sich über Orange nach Tiefrot verfärbt; Ausb. 22 g (51 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal destilliert; farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 158°.

5.252 mg Subst.	12.135 mg CO ₂	3.190 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₈ O ₅ (266.3)	Ber. C 53.14	H 6.81
	Gef. C 63.08	H 6.80

2-Propyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XV)

In ein 50-ccm-Kölbchen mit Kühler und Stickstoff-Ballon bringt man 14.2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I und 11 g 2-Propyl-furan ^{76b}). Nach Zugabe von 0.5 ccm gesättigter, wäßriger SO₂-Lösung und etwas Hydrochinon erhitzt man 7 Stdn. im Ölbad (120-150°) unter Rückfluß. Die Adduktbildung geht hier sehr lang-

76) M. Fétizon und P. Baranger, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 234, 2296 (1952):

- Hergestellt durch Glycidestersynthese von Furfurol mit α -Brom-propionsäure-äthylester
- Hergestellt durch Huang-Minlon-Reduktion von 2-Furyl-aceton

sam vonstatten. Nach 7stündiger Reaktionsdauer bemerkt man nur eine geringe Vertiefung der gelben Farbe. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt dann nochmals $5\frac{1}{2}$ Stdn. unter den gleichen Bedingungen. Hierbei tritt allmählich Orangefärbung und Viskositätszunahme ein. Nicht-umgesetzte Ausgangsstoffe werden i. Vak. unter Stickstoff abdestilliert, wobei am Schluß die Ölbadtemperatur etwa 150° beträgt und ein Druck von 12 Torr gemessen wird. Die Hochvakuumdestillation unter Stickstoff ergibt ein fast farbloses, klares Öl, das wie alle diese Furan-Addukte fruchtartig riecht. Sdp._{0.1} $128-129^{\circ}$; Ausb. 17.6 g (69.9 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal destilliert.

4.936 mg Subst.	12.010 mg CO ₂	3.480 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₀ O ₄ (252.3)	Ber. C 66.64	H 7.99
	Gef. C 66.43	H 7.89

4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1) (XVI)

17.5 g XV werden mit einem Gemisch aus 37 ccm konz. Salzsäure und 37 ccm Methanol 6 Stdn. unter Stickstoff gerückflußt. Nach erfolgter Ringspaltung unter gleichzeitiger Verseifung wird aus der bräunlich gefärbten Lösung das Salzsäure/Methanol-Gemisch i. Vak. abdestilliert, wobei man eine braune, kristalline Masse erhält, die i. Vak. auf dem siedenden Wasserbad zur Trockne gebracht wird; Ausb. 15 g (84.5 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal aus heißem Wasser umkristallisiert; Schmp. $111-113^{\circ}$.

4.847 mg Subst.	10.880 mg CO ₂	3.290 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₀ O ₅ (256.3)	Ber. C 60.92	H 7.87
	Gef. C 61.25	H 7.60

4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1)-trithioketal (XVII)

Zu 7 g XVI gibt man 10.3 g (100-proz. Überschuß) Dithioäthylenglykol und 4.6 ccm BF₃-Atherat. Dabei tritt unter starker Er-

wärmung Lösung zu einem bräunlichen Öl ein, das nach 20 Min. zu einem bräunlich gefärbten Kristallkuchen erstarrt. Man läßt 2 Tage verschlossen stehen, saugt ab und wäscht mit wenig Methanol. Das Rohprodukt stellt nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator ein farbloses Pulver dar, das bei 108-110° schmilzt; Ausb. 12.5 g (95 % d. Th.). Zur Analyse wird 4mal aus Ligroin umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 112-114°.

4.570 mg Subst.	7.930 mg CO ₂	2.780 mg H ₂ O	
9.907 mg "	28.170 mg BaSO ₄		
C ₁₉ H ₃₂ O ₂ S ₆ (484.8)	Ber. C 47.07	H 6.65	S 39.68
	Gef. C 47.35	H 6.81	S 39.05

4.7.10-Trioxo-tridecansäure-(1)-methylester-trithioketal (XVIII)

In einem 250-ccm-Kolben werden 2.5 g XVII mit einer Mischung aus 200 ccm Methanol und 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen scheidet sich zunächst ein klebriges Öl ab, das nach längerem Stehenlassen unter Kühlung mit Eis/NaCl fest wird. Ebenso fällt aus der darüberstehenden methanolischen Lösung der Ester als farbloser, flockiger Niederschlag aus. Man zerdrückt mit dem Spatel die festen Brocken und bringt sie mit dem Niederschlag auf eine Nutsche. Nach kurzem Waschen mit eiskaltem Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 71-74°; Ausb. 2.4 g (94.5 % d. Th.). Zur Analyse wird 4mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 73-76°.

4.639 mg Subst.	8.215 mg CO ₂	2.900 mg H ₂ O	
10.646 mg "	29.800 mg BaSO ₄		
C ₂₀ H ₃₄ O ₂ S ₆ (498.9)	Ber. C 48.15	H 6.87	S 38.56
	Gef. C 48.34	H 7.00	S 38.42

Tridecansäure (XIX)

In einem 500-ccm-Kolben löst man 4.3 g XVIII in 100 ccm Benzol und 150 ccm Methanol, gibt 80 ccm einer dickflüssigen,

methanolischen Raney-Nickel-Suspension hinzu und erhitzt im Wasserbad 8 Stdn. unter Rückfluß. Man verfährt weiter wie bei der Darstellung von XII beschrieben. Nach dem Abziehen des Benzol/Methanol-Gemisches bleibt der ölige, seifig riechende Tridecansäure-methylester zurück, der durch 2½ stündiges Erhitzen unter Rückfluß mit 50 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung verseift wird. Nach dem Abziehen des Äthanol bleibt eine trockene, seifenflockenartige, schwach gelb gefärbte, fettglänzende Masse (festes KOH und Kalium-Tridecanat) zurück, die man mit Wasser aufnimmt. Die entstehende Seifenlösung wird mit Salzsäure (1:10) unter Eiskühlung angesäuert, wobei die sich bildende Tridecansäure oben schwimmt. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum-Exsikkator erhält man 1.7 g (92 % d. Th.) vom Schmp. 41-42°. Zur Analyse wird 5mal aus 60-proz. Essigsäure umkristallisiert; die farblosen Blättchen schmelzen bei 43-45° (Lit. 77): 43°).

4.888 mg Subst.	13.050 mg CO ₂	5.180 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₆ O ₂ (214.3)	Ber. C 72.84	H 12.23
	Gef. C 72.85	H 11.86

2-Butyl-furan (XX)

70 ccm Äthylenglykol, 10 g Ätzkali, 25 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat und 14 g 2-Furfuryl-aceton ⁷⁸⁾ werden 3 Stdn. im Ölbad (190-200°) mit aufgesetztem Kühler erhitzt. Dabei ist beim Aufheizen Vorsicht geboten, da die Reaktion plötzlich einsetzen kann! Man sammelt alles, was bis 150° übergeht, sättigt mit Natriumchlorid und äthert aus. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Äthers wird bei Normaldruck destilliert; Sdp.₇₆₀ 137° (Lit. ³³⁾

77) G. Robinson, J. chem. Soc. [London] 125, 230 (1924)

78) Hergestellt nach F. Nolte, siehe Fußnote 25)

Sdp.₄₉ 61°; Ausb. 47.2 g (65 % d. Th.).

4.290 mg Subst.	12.175 mg CO ₂	3.770 mg H ₂ O
C ₈ H ₁₂ O (124.2)	Ber. C 77.37	H 9.74
	Gef. C 77.47	H 9.84

2-Butyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XXI)

17.8 mit Hydrochinon stabilisiertes I, 15.6 g XX, 0.7 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und eine Spatelspitze Hydrochinon werden in einem unter Stickstoff stehenden Rundkolben mit Kühler bei 120° (Ölbad) 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Adduktbildung geht hier sehr langsam vonstatten; am Schluß ist das Reaktionsgemisch orangebraun gefärbt. Man zieht nicht umgesetzte Ausgangsstoffe i. Vak. ab und destilliert i. Hochvak. Bei Sdp._{0.01-0.05} 132-134° geht ein fast farbloses Öl über; Ausb. 21.4 g (62.2 % d. Th.).

4.608 mg Subst.	11.415 mg CO ₂	3.350 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₂ O ₄ (266.3)	Ber. C 67.64	H 8.33
	Gef. C 67.62	H 8.14

4.7.10-Trioxo-tetradecansäure-(1) (XXII)

12 g XXI werden mit 30 ccm Methanol und 30 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. unter Stickstoff am Rückflußkühler erhitzt (Ölbadtemperatur 100-130°). Die anfänglich vorhandenen 2 Schichten mischen sich beim Erhitzen und es entsteht eine braune Lösung. Das Methanol/salzsäure-Gemisch wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand im siedenden Wasserbad noch einige Zeit erhitzt. Das zurückbleibende ockerfarbene Produkt gibt nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 107-110°; Ausb. 10.1 g (83.3 % d. Th.).

4.632 mg Subst.	10.580 mg CO ₂	3.440 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₂ O ₅ (270.3)	Ber. C 62.20	H 8.20
	Gef. C 62.35	H 8.31

4.7.10-Trioxo-tetradecansäure-(1)-trithioketal (XXIII)

5 g XXII werden mit 10.4 g (100-proz. Überschuß) Dithioäthylenglykol in ein Kölbchen gebracht; durch Zugabe von 4.6 ccm BF_3 -Ätherat löst sich der Kristallbrei zu einem hellbraunen Öl. Die auftretende Erwärmung kann durch Kühlung mit Leitungswasser reguliert werden. Nach kurzer Zeit erstarrt das Öl zu einer farblosen bis braunen Masse. Man läßt 1 Tag stehen und preßt die Kristallmasse auf der Nutsche ab. Nach dem Waschen mit wenig Methanol wird aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. $99-103^\circ$; Ausb. 7.6 g (83 % d. Th.). Zur Analyse wird noch 4mal aus Ligroin umkristallisiert; Schmp. $102-104^\circ$.

4.340 mg Subst.	7.680 mg CO_2	2.620 mg H_2O
7.722 mg "	21.400 mg BaSO_4	
$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_6$ (498.8)	Ber. C 48.15	H 6.87 S 38.56
	Gef. C 48.29	H 6.76 S 38.05

4.7.10-Trioxo-tetradecansäure-(1)-methylester-trithioketal (XXIV)

11.7 g XXIII werden in einer Mischung aus 900 ccm Methanol und 45 ccm konz. H_2SO_4 gelöst und 2 Stdn. gerückflußt (Ölbad $120-130^\circ$). Man läßt erkalten und kühlt noch einige Zeit mit Eis/ NaCl , wobei aus der klaren Lösung ein klebriges Öl ausfällt. Es wird 1 Tag bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend nochmals mit Eis/ NaCl gekühlt. Beim Reiben mit dem Glasstab fällt ein flockiger Niederschlag aus und das ausgefallene Öl erstarrt. Man zerdrückt die festen Brocken und saugt ab. Nach kurzem Waschen mit eiskaltem Methanol erhält man ein farbloses Produkt vom Schmp. $44-46^\circ$; Ausb. 11.8 g (98 % d. Th.). Zur Analyse wird 4mal aus Methanol umkristallisiert; farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. $45-47^\circ$. Durch Einengen der sauren, methanolischen Mutterlauge kann nochmals Ester gewonnen werden; die Veresterung ist also quantitativ.

4.563 mg Subst.	7.785 mg CO_2	2.760 mg H_2O
10.137 mg "	27.300 mg BaSO_4	
$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_6$ (512.9)	Ber. C 49.17	H 7.08 S 37.51
	Gef. C 49.32	H 7.17 S 36.97

Tetradecansäure (Myristinsäure) (XXV)

2.2 g XXIV (1mal aus Methanol umkristallisiert; mit dem Rohprodukt gelingt die reduktive Entschwefelung nicht; es wird anstelle der Myristinsäure ein unangenehm riechendes Öl erhalten) werden in 50 ccm Benzol und 75 ccm Methanol gelöst. Dazu gibt man 40 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension, rückflußt 8 Stdn. und arbeitet wie schon beschrieben auf. Nach dem Abziehen des Benzol/Methanol-Gemisches bleibt der Myristinsäure-methylester als seifig riechendes Öl zurück. Er wird mit 25 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung durch 1stündiges Rückfließen verseift und nach dem Abkühlen fällt das Kalium-Myristat als dicker Kristallbrei aus. Nach dem Abziehen des Äthanol löst man die zurückbleibende kristalline Masse in Wasser und säuert die entstehende schäumende Seifenlösung langsam mit verd. Salzsäure an, wobei XXV in farblosen Schuppen anfällt. Nach dem Umkristallisieren aus 70-proz. Essigsäure liegt der Schmp. bei 56-57°. (Lit. ⁷⁹⁾: 53-54°); Ausb. o.93 g (98 % d. Th.).

4.384 mg Subst.	11.810 mg CO ₂	4.820 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₈ O ₂ (228.4)	Ber. C 73.63	H 12.36
	Gef. C 73.52	H 12.30

2-Äthyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXVI)

18 g 2-Äthyl-furan werden mit 32 g III (mit Hydrochinon stabilisiert), 1 ccm gesättigter, wäßriger SO₂-Lösung und einer Spatelspitze Hydrochinon 2 Stdn. bei 110° (Ölbad) in einer Stickstoff-Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Aus dem dunkelbraunen Reaktionsgemisch entfernt man nicht-umgesetzte Ausgangsprodukte durch Destillation i. Vak. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert; gelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.01-0.03} 132-146°. Ausb. 23.6 g (47.1 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal destilliert,

79) D. Holde und H. Gentner, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1423 (1925)

wobei eine fast farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.01-0.03} 137-138° erhalten wird, die sich nach einigen Tagen orange färbt.

5.132 mg Subst.	12.580 mg CO ₂	3.700 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₂ O ₄ (260.3)	Ber. C 67.64	H 8.33
	Gef. C 66.92	H 8.07

6.9.12-Trioxo-tetradecansäure-(1) (XXVII)

5 g XXVI werden mit 12 ccm konz. Salzsäure und 12 ccm Methanol bei 140-150° (Ölbad) 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der entstandenen braunen Lösung zieht man das Methanol/Salzsäure-Gemisch i. Vak., zuletzt im siedenden Wasserbad ab. Den braunen, krümeligen Rückstand kristallisiert man aus heißem destillierten Wasser unter Zusatz von Tierkohle um und erhält 3.3 g (65.9 % d. Th.) schwach gelb gefärbtes Produkt vom Schmp. 104-107°, das leicht löslich ist in Na₂CO₃-Lösung. Zur Analyse wird 5mal aus heißem destillierten Wasser umkristallisiert; farblose, perlmutt-glänzende Blättchen vom Schmp. 107-108°.

4.985 mg Subst.	11.405 mg CO ₂	3.560 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₂ O ₅ (270.3)	Ber. C 62.20	H 8.20
	Gef. C 62.44	H 7.99

2-Propyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXVIII)

16 g 2-Propyl-furan werden mit 27 g III (mit Hydrochinon stabilisiert), einer Spatelspitze Hydrochinon und 0.7 ccm gesättigter, wäßriger SO₂-Lösung 6 Stdn. bei 140-150° (Ölbad) unter Stickstoff am Rückflußkühler erhitzt. Es tritt allmählich Verfärbung von Gelb über Rot nach Braun ein. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und zieht dann unveränderte Ausgangssubstanzen bei 11 mm und am Ende bei 150-160° (Ölbad) ab. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert, wobei nach einem geringen Vorlauf die Hauptfraktion bei Sdp._{0.01} 135-147° als schwach gelb

gefärbtes Öl übergeht; Ausb. 23 g (51.3 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal destilliert; farbloses Öl vom Sdp. 0.2-0.1 144-146°.

4.946 mg Subst.	12.380 mg CO ₂	3.800 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₄ O ₄ (280.4)	Ber. C 68.54	H 8.63
	Gef. C 68.33	H 8.60

6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1) (XXIX)

6 g XXVIII werden mit 17 ccm konz. Salzsäure und 17 ccm Methanol im siedenden Wasserbad 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man aus der braun gewordenen Lösung das Methanol/Salzsäure-Gemisch ab. XXIX fällt in hellbraunen Kristallen an, die man aus viel heißem destillierten Wasser umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 104-106°, die leicht löslich sind in Na₂CO₃-Lösung; Ausb. 5.3 g (87.7 % d. Th.).

5.002 mg Subst.	11.655 mg CO ₂	3.840 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₄ O ₅ (284.3)	Ber. C 63.36	H 8.51
	Gef. C 63.61	H 8.59

6.9.12-Trioxo-pentadecansäure-(1)-trithioketal (XXX)

5 g XXIX werden in ein Rundkölbchen gebracht und mit 8.9 ccm Dithioäthylenglykol und 4.5 ccm BF₃-Ätherat versetzt, wobei unter starker Erwärmung eine braune Lösung entsteht. Man läßt abkühlen und kühlt schließlich mit Aceton/CO₂. Es bildet sich eine kristalline Masse, die jedoch bei Raumtemperatur wieder flüssig wird. Man gibt deshalb eine kleine Probe in ein Reagenzglas, fügt Ligroin hinzu und erwärmt. Dann kühlt man mit Aceton/CO₂, wobei sich beim Reiben mit dem Glasstab kristalline Flocken ab-scheiden, die bei Raumtemperatur nicht mehr schmelzen. Man gibt den Inhalt des Reagenzglases zur flüssigen Hauptmenge und läßt bei Raumtemperatur stehen; nach 30 Min. ist XXX vollkommen durch-kristallisiert. Der hellbraune Kuchen wird nach Zugabe von etwas

Ligroin mit dem Spatel zerdrückt, abgesaugt und mit eiskaltem Ligroin gut gewaschen; Ausb. 8.1 g (89.3 % d. Th.) vom Rohschmp. 85-90°. Zur Analyse wird 4mal aus Ligroin umkristallisiert; farblose, feine Nadeln vom Schmp. 79-84°.

4.937 mg Subst.	9.125 mg CO ₂	3.120 mg H ₂ O
9.162 mg "	24.850 mg BaSO ₄	
C ₂₁ H ₃₆ O ₂ S ₆ (512.9)	Ber. C 49.17	H 7.08 S 37.51
	Gef. C 50.44	H 7.07 S 37.24

Pentadecansäure (XXXII)

2.5 g XXX werden mit 210 ccm Methanol und 10 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. bei 125° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in ein Becherglas, kühlt zuerst mit Eis, dann mit Aceton/CO₂ und reibt mit dem Glasstab. Das 6.9.12-Trioxopentadecansäure-(1)-methylester-trithioketal (XXXI) fällt als farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der schnell abgesaugt und mit tiefgekühltem Methanol gewaschen wird. Man gibt XXXI in einen 250-ccm-Kolben, wobei bei Raumtemperatur alsbald eine klebrige, gummiartige Masse entsteht. Rohausb. an nicht kristallisiertem XXXI 2 g (76.9 % d. Th. bez. auf XXX).

2 g XXXI werden mit 50 ccm Benzol, 75 ccm Methanol und 40 ccm einer methanolischen Raney-Nickel-Suspension versetzt und 8 Stdn. im siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wie bei der Darstellung von XII beschrieben hinterbleibt der Pentadecansäure-methylester als nahezu farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung mit 30 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH durch 1½stündiges Erhitzen im siedenden Wasserbad verseift wird. Nach dem Abziehen des Äthanol wird der kristalline Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen und die entstandene Seifenlösung unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei XXXII vom Schmp. 46-48° anfällt; Ausb. 0.7 g (75.9 % d. Th. bez. auf XXXI; 59.2 % d. Th. bez. auf XXX). Zur Analyse wird 3mal aus Eisessig/dest. Wasser (3:1) umkristallisiert; farblose Blätt-

chen vom Schmp. 53.5-55.5° (Lit. ⁸⁰⁾: 53°).

5.127 mg Subst.	14.010 mg CO ₂	5.760 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₃₀ O ₂ (242.4)	Ber. C 74.32	H 12.48
	Gef. C 74.59	H 12.57

Reduktive Entschwefelung von XXX (ohne Veresterung):

Zu einer Lösung von 3 g XXX in 75 ccm Benzol und 110 ccm Methanol gibt man 60 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension und erhitzt 8 Stdn. im siedenden Wasserbad unter Rückfluß. Anderntags wird dekantiert und filtriert und der Raney-Nickel-Schlamm 4mal mit je 75 ccm Benzol ausgekocht. Die vereinigten Benzol/Methanol-Lösungen werden im Vakuum-Umlaufverdampfer zur Trockne eingedampft. Es bleibt eine mit Raney-Nickel verunreinigte (etwas Raney-Nickel läuft durch das Filter und kann auch durch wiederholte Filtration durch engporige Filter nicht zurückgehalten werden), hellgraue, krümelige Masse zurück, die mit destilliertem Wasser aufgenommen und mit verd. Salzsäure angesäuert wird. Aus der ursprünglichen Suspension fällt eine farblose Substanz aus, die abgesaugt und aus Eisessig/dest. Wasser (3:1) umkristallisiert wird; farblose Blättchen vom Schmp. 52.5-54°. Der Mischschmp. mit der über XXXI dargestellten Pentadecansäure liegt bei 52.5-54°; Ausb. 50 mg (3.5 % d. Th.).

2-Propyl-5-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XXXIII)

Man bringt 18.4 g mit Hydrochinon stabilisiertes IV, 11 g 2-Propyl-furan, 0.5 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und eine spatelspitze Hydrochinon in ein 50-ccm-Kölbchen und erhitzt unter Stickstoff im Ölbad (140°) 48 Stdn. unter Rückfluß. Aus dem am Schluß braun gefärbten Reaktionsgemisch zieht man nicht-umgesetzte Ausgangsstoffe ab, wobei die Ölbadtemperatur bis 190° gesteigert wird. Es werden hauptsächlich IV und - bei Einschaltung einer mit Aceton/CO₂ gekühlten Falle - 2-Propyl-furan zurückge-

⁸⁰⁾ Le Sueur, J. chem. Soc. [London] 87, 1898 (1905)

wonnen, die für einen weiteren Ansatz verwendet werden können. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert; fast farbloses Öl vom Sdp. 0.01-0.05 133-152°, das sich nach einiger Zeit gelb färbt; Ausb. 11.6 g (39.5 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal destilliert; Sdp. 0.01-0.05 141-144°.

4.915 mg Subst.	12.480 mg CO ₂	3.970 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₆ O ₄ (294.4)	Ber. C 69.36	H 8.90
	Gef. C 69.31	H 9.04

7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-(1) (XXXIV) und 7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-(1)-methylester (XXXV)

6 g XXXIII werden mit 16 ccm konz. Salzsäure und 16 ccm Methanol 5/2 Stdn. bei 100° (Ölbad) unter Stickstoff am Rückflußkühler erhitzt. Nach 1tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ist der Kolbeninhalt zu einem hellbraunen Kristallbrei erstarrt, der abgesaugt wird. Durch mehrmaliges Aufkochen mit heißem destilliertem Wasser erhält man 4 g farbloses Produkt vom Schmelzintervall 85-95°, das teilweise in Na₂CO₃-Lösung löslich ist.

Zur Trennung versetzt man im Becherglas das Säure/Methylester-Gemisch mit 130 ccm einer 20-proz. Na₂CO₃-Lösung, zerdrückt alle Brocken gut mit dem Spatel und läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Der Methylester XXXV wird auf der Nutsche gesammelt, gut mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. 1.5 g (23.6 % d. Th. bez. auf XXXIII) vom Rohschmp. 60-65°. Zur Analyse kristallisiert man 3mal aus heißem Wasser um; farblose Blättchen vom Schmp. 57-59°.

4.920 mg Subst.	11.790 mg CO ₂	4.130 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₈ O ₅ (312.4)	Ber. C 65.36	H 9.03
	Gef. C 65.39	H 9.39

Zur Gewinnung der Säure XXXIV säuert man das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure (1:1) an, saugt den farblosen Niederschlag ab und trocknet im Vakuum-Exsikkator. Ausb. 2.5 g (41 % d. Th. bez.

auf XXXIII) vom Rohschmp. 104-110°. Zur Analyse wird 3mal aus heißem destillierten Wasser umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 106-107°.

3.372 mg Subst.	7.885 mg CO ₂	2.640 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₆ O ₅ (298.4)	Ber. C 64.40	H 8.78
	Gef. C 64.09	H 8.80

7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-(1)-trithioketal (XXXVI)

1 g XXXIV (1mal aus dest. Wasser umkristallisiert) wird mit 1.7 ccm Dithioäthylenglykol und 0.8 ccm BF₃-Ätherat in ein Spitzkölbchen gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Das hellbraune Öl ist dann zu einem wachsartigen Kuchen erstarrt, den man mit etwas Ligroin aufschlämmt und absaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin verbleiben farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 70-72°; Ausb. 1.4 g (79 % d. Th.). Zur Analyse wird 4mal aus Ligroin umkristallisiert; Schmp. 71-73°.

4.183 mg Subst.	7.74 mg CO ₂	2.74 mg H ₂ O
4.734 mg "	5.22 ccm n/50 Jod	
C ₂₂ H ₃₈ O ₂ S ₆ (526.9)	Ber. C 50.15	H 7.27 S 36.51
	Gef. C 50.50	H 7.33 S 35.35

Palmitinsäure (XXXVIII)

1.1 g XXXV (1mal aus Wasser umkristallisiert) werden in ein Rundkölbchen gebracht und mit 2.5 ccm Dithioäthylenglykol und 1.2 ccm BF₃-Ätherat versetzt, wobei unter Erwärmung ein braunes Öl entsteht, das auch durch Tiefkühlung und mehrtägiges stehenlassen nicht kristallin wird. Das Öl (Methylester XXXVII) wird in einen 500-ccm-Rundkolben gebracht und in 95 ccm Benzol und 145 ccm Methanol gelöst. Nach Zugabe von 80 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension kocht man im siedenden Wasserbad 8 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung

geschieht wie bei der Darstellung von XII beschrieben. Nach dem Abdestillieren des Benzol/Methanol-Gemisches verbleibt der Palmitinsäure-methylester, der mit 50 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung durch 2stündiges Kochen im siedenden Wasserbad verseift wird. Nach dem Abziehen des Äthanolis i. Vak. erhält man eine farblose Kristallmasse, die in dest. Wasser gelöst und mit Salzsäure (1:1) langsam angesäuert wird, wobei XXXVIII in farblosen Kristallen vom Rohschmp. 59° anfällt; Ausb. 0.2 g (22.2 % d. Th. bez. auf XXXV). Zur Analyse wird 3mal aus Eisessig/dest. Wasser (4:1) umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. $63-66^{\circ}$ (Lit. ⁸¹⁾: 62.6°).

4.883 mg Subst.	13.435 mg CO ₂	5.490 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (256.4)	Ber. C 74.94	H 12.58
	Gef. C 75.13	H 12.58

2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (XXXIX)

17 g III (stabilisiert mit Hydrochinon), 13.8 g 2-Furfuryl-aceton ⁷⁸⁾, 1 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und eine Spatelspitze Hydrochinon werden im Ölbad unter Stickstoff mit aufgesetztem Kühler erhitzt. Zuerst hält man 20 Min. bei 125° , wobei schwaches Sieden und baldige Dunkelfärbung eintritt, dann noch 100 Min. bei 100° . Man läßt über Nacht stehen und erhält eine hellbraune, kristalline Masse, die man mehrmals mit Petroläther auskocht; Ausb. 16 g (51.9 % d. Th.) vom Schmp. $53-55^{\circ}$. Zur Analyse wird 3mal aus Petroläther umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. $55-56^{\circ}$.

4.760 mg Subst.	11.520 mg CO ₂	3.300 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₄ O ₅ (308.4)	Ber. C 66.21	H 7.85
	Gef. C 66.01	H 7.76

81) M. de Visser, Recueil Trav. chim. Pays-bas 17, 185 (1898)

6.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1) (XL)

5 g XXXIX werden mit 15 ccm Methanol und 15 ccm konz. Salzsäure im Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach zieht man i. Vak. das Methanol/Salzsäure-Gemisch ab und kristallisiert die zurückbleibende hellbraune, kristalline Masse aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um; Ausb. 2.5 g (81.9 % d. Th.) vom Schmp. 118-120°. Zur Analyse wird 3mal aus dest. Wasser umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 120-120.5°, die sich leicht in Na₂CO₃-Lösung lösen.

5.110 mg Subst.	11.525 mg CO ₂	3.450 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₄ O ₆ (312.4)	Ber. C 61.52	H 7.75
	Gef. C 61.57	H 7.56

6.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1)-tetrathioketal (XLI)

1 g XL wird fein gepulvert und in einem Kölbchen mit 2.3 ccm Dithioäthylenglykol und 1.2 ccm BF₃-Ätherat zusammengebracht; unter starker Erwärmung entsteht eine rotbraune Lösung, die nach etwa 2 Stdn. erstarrt. Nachdem man 2 Tage stehengelassen hat, gibt man wenig Methanol hinzu, zerdrückt die Brocken mit dem Spatel, saugt ab und wäscht mit eiskaltem Methanol. Man kristallisiert den farblosen Rückstand aus Ligroin/Benzol (3:1) um und erhält nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator 1.5 g (75.9 % d. Th.) XLI vom Schmp. 137-139°. Zur Analyse wird 4mal aus dem gleichen Gemisch umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 139-140°.

4.939 mg Subst.	8.520 mg CO ₂	3.050 mg H ₂ O
10.043 mg "	30.180 mg BaSO ₄	
C ₂₄ H ₄₀ O ₂ S ₈ (617.1)	Ber. C 46.71	H 6.54 S 41.57
	Gef. C 47.07	H 6.91 S 41.27

6.9.12.15-Tetraoxo-hexadecansäure-(1)-methylester-tetrathioketal
(XLII)

1.7 g XLI werden mit 110 ccm Methanol und 5.5 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anfangs trübe Suspension ergibt allmählich eine klare Lösung. Dann gießt man den Kolbeninhalt in ein Becherglas, kühlt mit Eis und reibt mit dem Glasstab, wobei XLII bald als klebriges Öl ausfällt. Man gibt eine kleine Probe der methanolischen Lösung des Öls in ein Reagenzglas, kühlt mit Aceton/CO₂ und reibt mit dem Glasstab, wobei XLII in kristallinen Flocken ausfällt. Mit dieser Probe wird die Hauptmenge geimpft und über Nacht stehengelassen. Dann wird der ausgefallene, kristalline Methylester XLII abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gut gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet; Ausb. an Rohprodukt 1.3 g (74.4 % d. Th.) vom Schmp. 59-63°. Zur Analyse kristallisiert man 4mal aus Methanol um; farblose Kristalle vom Schmp. 59-62°.

5.164 mg Subst.	8.860 mg CO ₂	3.110 mg H ₂ O
9.555 mg "	27.850 mg BaSO ₄	
C ₂₅ H ₄₂ O ₂ S ₈ (631.1)	Ber. C 47.58	H 6.71 S 40.64
	Gef. C 46.82	H 6.74 S 40.02

Palmitinsäure (XXXVIII)

0.8 g rohes XLII vom Schmp. 59-63° werden in 32 ccm Benzol und 32 ccm Methanol gelöst und mit 24 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der Darstellung von XII beschrieben. Der anfallende Palmitinsäure-methylester wird als Rohprodukt mit 60 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung durch 2stündiges Erhitzen im siedenden Wasserbad verseift. Das nach dem Abdestillieren des Äthanol zurückbleibende Produkt wird in dest. Wasser gelöst und die entstandene Seifenlösung mit Salzsäure (1:1) langsam angesäuert. Man saugt XXXVIII ab und kristallisiert aus Eisessig/dest. Wasser (4:1) um;

Ausb. 0.3 g (92 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 64-65° (Lit. ⁸¹): 62.6°).

4.589 mg Subst.	12.590 mg CO ₂	5.140 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₃₂ O ₂ (256.4)	Ber. C 74.94	H 12.58
	Gef. C 74.90	H 12.53

2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XLIII)

9.2 g mit Hydrochinon stabilisiertes IV, 6.9 g 2-Furfuryl-aceton ⁷⁸), 0.5 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und eine Spatelspitze Hydrochinon werden unter Stickstoff im Ölbad (110°) 2 Stdn. mit aufgesetztem Kühler erhitzt. Anderntags kühlt man das braune Reaktionsgemisch mit Aceton/CO₂, wobei Erstarrung zu einem Kristallkuchen eintritt, der sich bei Raumtemperatur zum Teil wieder verflüssigt. Man kocht mehrmals mit Petroläther aus, wobei man die Lösungen jeweils mit Aceton/CO₂ kühlt. Dabei fallen farblose, flockige Kristalle aus, die man sofort absaugt und im Vakuum-Exsikkator trocknet; Ausb. 8.4 g (51 % d. Th.) vom Schmp. 45-47°. Zur Analyse wird 2mal aus Petroläther umkristallisiert; farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 48-49°.

4.702 mg Subst.	11.560 mg CO ₂	3.410 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₆ O ₅ (322.4)	Ber. C 67.06	H 8.13
	Gef. C 67.10	H 8.12

7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1) (XLIV)

2 g XLIII werden mit 10 ccm Methanol und 10 ccm konz. Salzsäure im siedenden Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man i. Vak. das Methanol/Salzsäure-Gemisch ab, wobei eine braune, kristalline Masse zurückbleibt, die man aus heißem

destillierten Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es wird abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator getrocknet; farblose Kristalle vom Schmp. 115-118°; Ausb. 1.5 g (74.3 % d. Th.). Zur Analyse wird 4mal aus heißem destillierten Wasser umkristallisiert; Schmp. 119-120°. XLIV ist leicht löslich in Na₂CO₃-Lösung.

5.409 mg Subst.	12.470 mg CO ₂	3.850 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₆ O ₆ (326.4)	Ber. C 62.56	H 8.03
	Gef. C 62.92	H 7.97

7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1)-tetrathiokeetal (XLV)

1 g XLIV wird mit 2 ccm Dithioäthylenglykol und 1 ccm BF₃-Ätherat zusammengebracht, wobei unter Erwärmung eine braune Flüssigkeit entsteht, die nach einigen Stdn. zu einem Kristallbrei erstarrt. Man läßt über Nacht stehen und gibt dann etwas Methanol hinzu. Das Produkt wird mit dem Spatel zerkleinert, abgenutscht und mit eiskaltem Methanol gewaschen; Ausb. 1.4 g (72 % d. Th.) vom Rohschmp. 101-106°. Zur Analyse kristallisiert man 4mal aus Ligroin/Benzol (3:1) um; farblose Kristalle vom Schmp. 107-108°.

5.161 mg Subst.	9.040 mg CO ₂	3.080 mg H ₂ O
9.298 mg "	27.490 mg BaSO ₄	
C ₂₅ H ₄₂ O ₂ S ₈ (631.1)	Ber. C 47.58	H 6.71 S 40.64
	Gef. C 47.80	H 6.68 S 40.60

7.10.13.16-Tetraoxo-heptadecansäure-(1)-methylester-tetrathiokeetal
(XLVI)

2 g XLV werden mit 130 ccm Methanol und 6.5 ccm konz. Schwefelsäure im siedenden Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen über Nacht sind farblose Kristalle neben zähem Produkt ausgefallen. Man läßt noch einige Stdn. im Wasserbad stehen und zerdrückt die klebrigen Brocken mit dem Spatel,

wobei diese alsbald kristallisieren. Nach dem Absaugen, Waschen mit eiskaltem Methanol und Trocknen im Vakuum-Exsikkator erhält man 1.9 g (94.5 % d. Th.) vom Rohschmp. 50-57°. Zur Analyse wird 3mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 47-53°.

5.512 mg Subst.	9.410 mg CO ₂	3.300 mg H ₂ O
10.151 mg "	28.820 mg BaSO ₄	
C ₂₆ H ₄₄ O ₂ S ₈ (645.1)	Ber. C 48.41	H 6.88 S 39.76
	Gef. C 48.74	H 7.01 S 38.97

Margarinsäure (XLVII)

1 g XLVI wird in 40 ccm Benzol und 40 ccm Methanol gelöst und 30 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-suspension dazugegeben. Aufarbeitung wie bei der Darstellung von XII beschrieben. Der rohe Margarinsäure-methylester wird mit 70 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung durch 2stündiges Erhitzen unter Rückfluß im siedenden Wasserbad verseift. Nach dem Abdestillieren des Äthanol nimmt man den kristallinen Rückstand mit dest. Wasser auf, säuert mit verd. Salzsäure langsam an, kühlt 30 min. im Eisbad und saugt ab. Nach dem Waschen mit dest. Wasser und Trocknen im Vakuum-Exsikkator erhält man 0.4 g (95 % d. Th.) vom Rohschmp. 54-58°. Zur Analyse wird 3mal aus Methanol/dest. Wasser (4:1) umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 62-63° (Lit. ⁸²⁾: 62°).

5.097 mg Subst.	14.120 mg CO ₂	5.820 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₃₄ O ₂ (270.4)	Ber. C 75.50	H 12.67
	Gef. C 75.61	H 12.78

82) F. Francis, S. H. Piper und T. Malkin, Proc. Roy. Soc. [London] 128, 217 (1930); C. 1930 II, 1855

2-Benzyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (XLVIII)

15.8 g 2-Benzyl-furan ³³⁾, 14.2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, 0.5 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und 1-2 Spatelspitzen Hydrochinon werden unter Stickstoff mit aufgesetztem Kühler erhitzt (Ölbadtemperatur anfangs 120°); nach 10 Min. färbt sich das Gemisch grünlich-braun. Bald läßt das Rückfließen nach und man hält noch 3 Stdn. bei 100°. Nach dem Abziehen nicht umgesetzter Ausgangsstoffe destilliert man i. Hochvak.; schwach-gelb gefärbtes Öl vom Sdp._{0.05} 178-180°, Ausb. 13.8 g (46 % d. Th.).

4.988 mg Subst.	13.095 mg CO ₂	3.030 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₀ O ₄ (300.3)	Ber. C 71.98	H 6.71
	Gef. C 71.66	H 6.80

11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1) (XLIX)

In einen 250-ccm-Kolben werden 20 g XLVIII, 90 ccm Methanol, 60 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Benzol gegeben. Es bilden sich zwei Schichten, die sich beim Erhitzen fast vollständig mischen. XLVIII befindet sich in der benzolischen Phase. Man gibt eine Spatelspitze Hydrochinon dazu und erhitzt unter Rückfluß mit Stickstoffballon 5 Stdn. auf 100-110° (Ölbad). Hierbei färbt sich das Ganze bald braun und das Sieden läßt nach. Nach dem Abziehen des Salzsäure/Methanol/Benzol-Gemisches verbleibt ein braunes, kristallines Produkt, das in Na₂CO₃-Lösung löslich ist. Man kristallisiert aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um und erhält schwach-gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 99-100°; Ausb. 12 g. Aus der Mutterlauge werden noch 5.4 g erhalten; Gesamtausb. 17.4 g (86 % d. Th.).

4.987 mg Subst.	12.280 mg CO ₂	2.980 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₀ O ₅ (304.3)	Ber. C 67.62	H 6.62
	Gef. C 67.25	H 6.69

11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methylester (L)

Arbeitet man wie vorstehend beschrieben, jedoch nur mit der Hälfte an konz. Salzsäure und nimmt man außerdem nicht das destillierte Furanderivat XLVIII, sondern das braune Rohprodukt, so wird nur der Ring hydrolytisch aufgespalten und eine Verseifung der Carbomethoxy-Gruppe tritt nicht ein. Nach dem Abziehen der konz. Salzsäure und der Lösungsmittel bleibt ein teeriges Produkt übrig, das mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle mehrmals ausgekocht wird.

Es kristallisiert - in etwa der gleichen Ausbeute wie XLIX - in schwach gelb gefärbten Kristallen vom Schmp. 48-50° aus.

5.094 mg Subst.	12.675 mg CO ₂	3.050 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₂ O ₅ (318.4)	Ber. C 67.91	H 6.97
	Gef. C 67.92	H 6.70

11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-trithioketal (LI)

5 g XLIX, 8.3 ccm Dithioäthylenglykol und 4.3 ccm BF₃-Ätherat werden in einem Kölbchen zusammengegeben, wobei unter Erwärmung eine braune Lösung entsteht. Man kühlt mit Wasser und läßt 2 Tag bei Raumtemperatur verschlossen stehen. Bereits nach 30 Min. erstarrt das Öl teilweise ⁸³⁾. Man saugt ab, wäscht mit wenig Methanol und erhält so ein farbloses, kristallines Produkt vom Rohschmp. 134-137°; Ausb. 8.2 g (93 % d. Th.). Zur Analyse wird

83) Bei einem anderen Versuch wurde das braune Reaktionsgemisch auch nach mehreren Stunden nicht fest. Durch Kühlung mit Aceton/CO₂ und intensives Reiben mit dem Glasstab konnte eine vollständige Kristallisation erzielt werden.

6mal aus Ligroin/Benzol (1:1) umkristallisiert; Schmp. 140-142°. Weitere Lösungsmittel zum Umkristallisieren sind Ligroin und Eisessig/dest. Wasser (4:1).

4.952 mg Subst.	9.550 mg CO ₂	2.620 mg H ₂ O
10.020 mg "	25.910 mg BaSO ₄	
C ₂₃ H ₃₂ O ₂ S ₆ (532.9)	Ber. C 51.84	H 6.19 S 36.10
	Gef. C 52.63	H 5.92 S 35.50

11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methylester-trithio-
ketal (LII)

In einem 1-l-Kolben wird die Lösung von 8.9 g LI in 690 ccm Methanol und 38 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht, aus der nach einiger Zeit etwas Methylester ausfällt. Dann gießt man in ein Becherglas und kühlt mehrere Stdn. mit Eis/NaCl. Man saugt den ausgefallenen Ester ⁸⁴⁾ ab, wäscht mit wenig eiskaltem Methanol und erhält farblose Nadeln vom Schmp. 91-95°; Ausb. 8.6 g (98 % d. Th.), die für die reduktive Entschwefelung rein genug sind. Zur Analyse wird 4mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 94-96°.

4.647 mg Subst.	8.980 mg CO ₂	2.720 mg H ₂ O
10.322 mg "	26.410 mg BaSO ₄	
C ₂₄ H ₃₄ O ₂ S ₆ (546.9)	Ber. C 52.71	H 6.27 S 35.17
	Gef. C 52.72	H 6.55 S 35.14

84) Bei einem zweiten Ansatz fiel auch nach längerem Stehenlassen und Eis/NaCl-Kühlung kein Ester aus. Durch Aceton/CO₂-Kühlung und Animpfen mit einem ähnlich gebauten Thio-ketalester konnten Kristalle der gewünschten Verbindung erhalten werden.

11-Phenyl-undecansäure-(1) (LIII)

Zu einer Lösung von 4 g LII in 90 ccm Benzol und 135 ccm Methanol gibt man 75 ccm methanolische, dickflüssige Raney-Nickel-Suspension und rückflußt 8 Stdn. Man arbeitet wie bei der Darstellung von XII beschrieben auf. Der gebildete, aromatisch riechende 11-Phenyl-undecansäure-(1)-methylester stellt ein fast farbloses Öl dar, das im Rohzustand sofort verseift wird. Zu diesem Zweck rückflußt man mit 45 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung 1½ Stdn. Die nach dem Abziehen des Äthanol erhaltenen farblosen Kristalle werden in Wasser gelöst, die entstandene trübe Seifenlösung filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. LIII scheidet sich in schwach gelben Kristallen ab, die an der Oberfläche schwimmen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum-Exsikkator; Schmp. des Rohproduktes 43-46°; Ausb. 1.5 g (78 % d. Th.). Zur Analyse wird 4mal aus Eisessig/dest. Wasser (7:4) umkristallisiert; fast farblose Blättchen vom Schmp. 46-48°.

4.914 mg Subst.	14.025 mg CO ₂	4.350 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₆ O ₂ (262.4)	Ber. C 77.82	H 9.99
	Gef. C 77.91	H 9.91

2-Cyclopentylmethyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (LVII)

In ein 50-ccm-Spitzkölbchen (mit Rückflußkühler und Stickstoffballon) werden 7.1 g mit Hydrochinon stabilisiertes I und 7.5 g 2-Cyclopentylmethyl-furan (LVI)⁸⁵⁾ gebracht. Nachdem man eine

85) 2-Cyclopentylmethyl-furan (LVI)

wird nach C. H. SCHMIDT⁴²⁾ hergestellt. Dabei wird nach den Angaben des Autors nach erfolgter Hydrierung des 6-[Furyl-(2)]-fulvens (aus Cyclopentadien durch Kondensation mit Furfurol) in Methanol mit Pd-Kolloid als Katalysator die entstandene farblose Lösung vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel über eine Kolonne abgedampft. Hierbei geht jedoch LVI teilweise mit über. Durch Verdünnen des abdestillierten Methanols mit Wasser auf das doppelte Volumen und Ausfällen mit NaCl läßt sich das mitgerissene LVI zurückgewinnen und somit die Gesamtausbeute erhöhen.

Spatelspitze Hydrochinon und 0.5 ccm einer gesättigten, wäßrigen SO_2 -Lösung hinzugegeben hat, setzt man die Apparatur unter Stickstoff und erhitzt $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf $120-130^\circ$ (Ölbad). Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und geht anderntags nochmals $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf die gleiche Temperatur. Das am Schluß rotbraune Reaktionsgemisch wird so lange i. Vak. auf 150° erhitzt, bis keine nichtumgesetzten Ausgangsstoffe mehr überdestillieren. Der dunkle, viskose Rückstand wird schließlich i. Hochvak. unter Stickstoff destilliert. Ausb. 10.5 g (72 % d. Th.), fast farbloses Öl vom Sdp._{0.01} $151-153^\circ$.

4.488 mg Subst.	11.460 mg CO_2	3.320 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (292.4)	Ber. C 69.83	H 8.27
	Gef. C 69.68	H 8.28

11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1) (LVIII) und
11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methylester (LIX)

In einem 100-ccm-Kolben mit Kühler und Stickstoffballon werden 5 g LVII in 35 ccm Methanol, 25 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Benzol gelöst. Die entstehende rotbraune Lösung wird bei $100-110^\circ$ (Ölbad) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann zieht man aus der gegen Ende dunkelbraun gewordenen Lösung das Methanol/Benzol/Salzsäure-Gemisch i. Vak. bei $60-80^\circ$ ab und kristallisiert die verbleibenden hellbraunen, glänzenden Kristalle aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um; die Tierkohle wird mehrmals ausgekocht. Nach dem Absaugen des voluminösen Niederschlages erhält man perlmuttglänzende Blättchen vom Schmelzintervall $75-113^\circ$. Sie stellen ein Gemisch aus LVIII und LIX dar; Ausb. 4.8 g (90.5 % d. Th.). Nach eintägigem Stehenlassen fällt aus den vereinigten und eingeeengten wäßrigen Mutterlaugen 0.5 g LVIII aus, die sich in Na_2CO_3 -Lösung vollständig lösen. Zur Analyse kristallisiert man die Säure 3mal aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um; farblose Blättchen vom Schmp. $125-127^\circ$.

5.278 mg Subst.	12.510 mg CO_2	3.750 mg H_2O
$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (296.3)	Ber. C 64.84	H 8.16
	Gef. C 64.72	H 7.95

Zur Trennung von LVIII und LIX gibt man 1 g davon in 30 ccm 20-proz. Na_2CO_3 -Lösung und läßt über Nacht stehen. Anderntags sammelt man den ungelösten Methylester LIX auf der Nutsche, wäscht gut mit Wasser und fällt aus dem Filtrat die Säure LVIII mit verd. Salzsäure. Man erhält 0.6 g (Ausbeute quantitativ) LVIII, das nach 2maligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei $125-126^\circ$ schmilzt. Der Mischschmp. mit der aus den obigen Mutterlauge gewonnenen Säure liegt bei $125-127^\circ$. Der Ester LIX wird in einer Ausbeute von 0.4 g (quantitativ) gewonnen und schmilzt nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle bei $78-80^\circ$.

4.607 mg Subst.	11.080 mg CO_2	3.400 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (310.4)	Ber. C 65.78	H 8.44
	Gef. C 55.65	H 8.26

11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-trithioketal (LX)

2.9 g LVIII werden mit 5 ccm Dithioäthylenglykol und 2.5 ccm BF_3 -Ätherat zusammengebracht, wobei unter Erwärmung eine braune Lösung entsteht, die nach kurzer Zeit und gelegentlichem Kühlen mit Aceton/ CO_2 erstarrt. Man läßt den Kristallbrei 1 Tag bei Raumtemperatur verschlossen stehen und gibt dann etwas Methanol hinzu, wobei man die Kristallmasse gut mit dem Spatel zerdrückt. Nach Außenkühlung mit Eis wird abgesaugt und mit Methanol gut gewaschen. Aus Ligroin/Benzol (5:1) farblose Nadeln vom Schmp. $129-131^\circ$; Ausb. 4.8 g (93 % d. Th.).

4.690 mg Subst.	8.685 mg CO_2	2.940 mg H_2O
10.464 mg "	27.630 mg BaSO_4	
$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{23}$ (524.9)	Ber. C 50.34	H 6.92 S 36.65
	Gef. C 50.53	H 7.02 S 36.26

11-Cyclopentyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-(1)-methylester-
trithioketal (LXI)

In einem 500-ccm-Rundkolben werden 4.3 g LX, 335 ccm Methanol und 18.5 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann gießt man den Kolbeninhalt noch heiß in ein Becherglas, kühlt mit Eis/NaCl und reibt mit einem Glasstab. Es fallen farblose, voluminöse Kristalle aus, die abgenutscht, mit Methanol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet werden; Ausb. 4 g (91 % d. Th.) vom Rohschmp. 77-81°. Zur Analyse wird 4mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 81-83°.

5.065 mg Subst.	9.440 mg CO ₂	3.130 mg H ₂ O
8.734 mg "	22.420 mg BaSO ₄	
C ₂₃ H ₃₈ O ₂ S ₆ (538.9)	Ber. C 51.26	H 7.11 S 35.70
	Gef. C 50.86	H 6.92 S 35.25

Dihydrohydnocarpussäure (LXII)

1.5 g LXI werden in 34 ccm Benzol und 51 ccm Methanol gelöst und mit 29 ccm einer dickflüssigen, frisch bereiteten, methanolischen Raney-Nickel-Suspension versetzt. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der Darstellung von XII beschrieben. Der anfallende Methylester von LXII wird sofort durch 2stündiges Kochen unter Rückfluß mit 17 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung verseift. Man destilliert das Äthanol i. Vak. ab und nimmt die trockene Masse mit Wasser auf; die entstandene Seifenlösung wird unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure angesäuert, LXII abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator getrocknet; Ausb. 0.5 g (71 % d. Th. bez. auf LXI) vom Rohschmp. 57-62°. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Äthanol/dest. Wasser (3:2) liegt der Schmp. bei 64-66° Lit.³⁸⁾: 63-63.5° (korr.) .

4.194 mg Subst.	11.62 mg CO ₂	4.51 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (254.4)	Ber. C 75.53	H 11.89
	Gef. C 75.61	H 12.03

2-Cyclopentylmethyl-5-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan
(LXIII)

9 g III, 8 g LVI, eine Spatelspitze Hydrochinon und 0.5 ccm gesättigte, wäßrige SO_2 -Lösung werden 8 Stdn. bei $110-130^\circ$ (Ölbad) unter Stickstoff gerückflußt. Nichtumgesetzte Ausgangsstoffe werden aus dem am Schluß rotorangen Reaktionsgemisch i. Vak. abgezogen und der viskose Rückstand i. Hochvak. destilliert; Ausb. 11 g (65 % d. Th.) hellgelbes Öl vom Sdp. 0.01 $163-164^\circ$.

4.715 mg Subst.	12.210 mg CO_2	3.640 mg H_2O
$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (320.4)	Ber. C 71.22	H 8.81
	Gef. C 70.70	H 8.64

13-Cyclopentyl-6.9.12-trioxo-tridecansäure-(1) (LXIV) und
13-Cyclopentyl-6.9.12-trioxo-tridecansäure-(1)-methylester (LXV)

4.5 g LXIII werden mit 33 ccm Methanol, 23 ccm konz. Salzsäure und 4 ccm Benzol analog der Darstellung von LVIII und LIX behandelt. Den anfallenden hellbraunen Rückstand kocht man mehrmals mit 20-proz. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle aus. Es verbleiben nach dem Absaugen der Niederschläge und Trocknen im Vakuum-Exsikkator 4 g (86 % d. Th.) eines Gemisches aus LXIV und LXV vom Schmelzintervall $75-98^\circ$. Auf die bei der Trennung von LVIII und LIX beschriebene Weise werden 1.4 g LXIV und 2.6 g LXV (jeweils farblose Blättchen) erhalten. Nach 4maligem Umkristallisieren aus 20-proz. Essigsäure schmilzt LXIV bei $109-110^\circ$ und LXV - nach 3maligem Umkristallisieren aus 33-proz. Methanol - bei $74-76^\circ$.

4.498 mg Subst.	10.950 mg CO_2	3.360 mg H_2O
LXIV: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (324.4)	Ber. C 66.64	H 8.70
	Gef. C 66.43	H 8.36

4.853 mg Subst.	11.976 mg CO_2	3.934 mg H_2O
LXV: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (338.4)	Ber. C 67.43	H 8.94
	Gef. C 67.35	H 9.07

13-Cyclopentyl-6.9.12-trioxo-tridecensäure-(1)-methylester-trithioketal (LXVII)

In einem 25-ccm-Rundkölbchen wird 1 g LXIV mit 1.7 ccm Dithioäthylenglykol und 0.8 ccm BF_3 -Ätherat versetzt, wobei unter Erwärmung eine braune Lösung entsteht. Nachdem auch nach mehrtägigem Stehenlassen und gelegentlichem Tiefkühlen das Reaktionsgemisch nicht fest wird, gibt man einige Kubikzentimeter Methanol hinzu, erwärmt und läßt 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Kühlen mit Aceton/ CO_2 fällt ein farbloses, flockig-kristallines Produkt aus; Ausb. 1.6 g (91 % d. Th.) vom Rohschmp. $71-78^\circ$. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Ligroin/Benzol (5:1) erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. $74-77^\circ$.

5.225 mg Subst.	10.170 mg CO_2	3.500 mg CO_2
9.913 mg "	24.250 mg BaSO_4	
$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_6$ (566.9)	Ber. C 52.96	H 7.47 S 33.93
	Gef. C 53.09	H 7.50 S 33.60

Dihydrochaulmoograsäure (LXVIII)

In einem 25-ccm-Rundkölbchen werden 1.7 g LXV mit 2.8 ccm Dithioäthylenglykol und 1.4 ccm BF_3 -Ätherat umgesetzt und 1 Tag bei Raumtemperatur stehengelassen. Das gebildete LXVII wird - ohne es kristallin zu erhalten - mit einigen Kubikzentimetern Methanol versetzt; das Methanol wird nach kräftigem Umschwenken vom viskosen LXVII dekantiert, wobei überschüssiges BF_3 -Ätherat und Dithioäthylenglykol ausgewaschen werden. Den Rückstand löst man in 57 ccm Benzol und 85 ccm Methanol und fügt 48 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension hinzu. Dann wird wie bei der Darstellung von XII beschrieben verfahren. Der anfallende Methylester von LXVIII wird nicht gefaßt, sondern mit 28 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung sofort verseift. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/dest. Wasser (3:2) erhält man 0.9 g (63 % d. Th. bez. auf LXV). Zur Analyse wird 3mal aus dem gleichen Gemisch umkristallisiert; farblose Blätt-

chen vom Schmp. $70-72^{\circ}$ [Lit. ³⁸⁾: $70-71^{\circ}$ (korr.)].

4.128 mg Subst.	11.60 mg CO_2	4.45 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (282.4)	Ber. C 76.54	H 12.13
	Gef. C 76.69	H 12.06

β -[Furyl-(2)]-propionsäure-methylester (LXIX)

25 g frisch destillierter β -[Furyl-(2)]-acrylsäure-methylester ⁸⁶⁾ werden in 225 g Äthanol gelöst. Dazu gibt man in kleinen Portionen unter Rühren und Kühlung mit Wasser 760 g 2.5-proz. Natrium-Amalgam (erhalten aus 740 g Hg + 19 g Na); dabei hält man durch Zugabe von 50-proz. Essigsäure stets sauer. Nach mehreren Stdn. (am besten läßt man über Nacht stehen) verdünnt man mit Wasser, äthert aus, wäscht mit Na_2CO_3 -Lösung neutral und trocknet die ätherische Phase über Na_2SO_4 . Man zieht das Äther/Äthanol-Gemisch ab und destilliert i. Vak.; farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.¹¹ $84-85^{\circ}$; Ausb. 15.1 g (60 % d. Th.).

5.386 mg Subst.	12.246 mg CO_2	2.876 mg H_2O
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2)	Ber. C 62.32	H 6.54
	Gef. C 62.05	H 5.96

3.6.9-Trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)-dimethylester (LXXI)

20 g LXIX, 18.5 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, 0.5 ccm gesättigte, wäßrige SO_2 -Lösung und eine Spatelspitze Hydrochinon werden in einem Schliffkölbchen mit Stickstoffballon bei 120° (Ölbad) 2 Stdn. leicht gerückflußt; nach 15 Min. tritt eine tiefe Rotbraunfärbung auf. man läßt 2 Tage bei Raumtemperatur

86) Hergestellt durch Kondensation von Furfurol mit Essigsäure-methylester nach L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 144 (1891); s. auch Th. Posner, J. prakt. Chem. 82, 440 (1910)

verschlossen stehen; die Reaktionslösung erstarrt zu einem braunen Kristallbrei, der abgesaugt wird. Durch 6-8maliges Auskochen mit Ligroin scheiden sich nach dem Abkühlen schwachgelbe Kristalle vom Schmp. $75-82^{\circ}$ aus; Ausb. 9.3 g (22.8 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal aus Ligroin umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. $88-89^{\circ}$.

Anmerkung: Der zur Addition verwendete Ester LXXIX war essigsäurehaltig!

4.887 mg Subst.	10.325 mg CO ₂	3.180 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₂ O ₇ (314.3)	Ber. C 57.31	H 7.06
	Gef. C 57.65	H 7.28

3.6.9-Trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)-dimethylester-trithioketal (LXXII)

Man gibt zu 3 g rohem LXXI 4.9 ccm Dithioäthylenglykol und 2.4 ccm BF₃-Ätherat, wobei unter Erwärmung sofort eine braune Lösung entsteht. Nach 6 Stdn. ist die Lösung bei ständiger Kühlung mit Aceton/CO₂ noch nicht erstarrt. Nun gibt man etwas Methanol hinzu, kühlt mehrmals mit Aceton/CO₂, reibt mit dem Glasstab und impft mit einem ähnlich gebauten Thioketal-methylester. Es fallen bald dicke Flocken aus und auch der flüssige Bodenkörper erstarrt allmählich vollständig bei Raumtemperatur. Nach 1tägigem Stehenlassen wird abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator über CaCl₂ getrocknet. Man erhält 4.4 g (84.5 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $72-75^{\circ}$. Zur Analyse wird 4mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. $66-68^{\circ}$.

5.036 mg Subst.	8.610 mg CO ₂	2.820 mg H ₂ O
10.103 mg "	25.830 mg BaSO ₄	
C ₂₁ H ₃₄ O ₄ S ₆ (542.9)	Ber. C 46.47	H 6.31 S 36.44
	Gef. C 46.65	H 6.27 S 35.12

Undecan-dicarbonsäure-(1.11)-dimethylester (Brassylsäure-
dimethylester) (LXXIII)

In einen 500-cem-Schliffkolben werden 3 g LXXIII in 70 cem Benzol und 105 cem Methanol gelöst; man gibt 60 cem einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension dazu und erhitzt im Wasserbad 8 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der Darstellung von XII beschrieben. Man erhält LXXIII als benzinartig riechendes Öl, das bei Raumtemperatur allmählich erstarrt; Ausb. 1.4 g (93.5 % d. Th.) vom Schmp. 31-33°. Zur Analyse wird 3mal aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 33-35° (Lit. ⁸⁷ 33.2°).

4.564 mg Subst.	11.120 mg CO ₂	4.130 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₈ O ₄ (272.4)	Ber. C 66.14	H 10.36
	Gef. C 66.46	H 10.13

Undecan-dicarbonsäure-(1.11) (Brassylsäure) (LXXIV)

0.7 g rohes LXXIII wird mit 35 cem einer 10-proz. Äthanolischen KOH-Lösung 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt; dann zieht man das Äthanol ab. Die verbleibenden Kristalle werden mit Wasser aufgenommen und die entstandene Seifenlösung allmählich mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei LXXIV in feinkristalliner Form ausfällt. Man saugt ab und trocknet im Vakuum-Exsikkator; Ausb. 0.5 (80 % d. Th.) vom Schmp. 111-113°. Zur Analyse wird 3mal aus Äthanol/dest. Wasser (1:1) umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 114-116° (Lit. ⁸⁸): 113.5°)

4.770 mg Subst.	11.195 mg CO ₂	4.220 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₄ O ₄ (244.3)	Ber. C 53.90	H 9.90
	Gef. C 64.26	H 9.93

87) P. Chuit, Helv. chim. Acta 9, 270 (1926)

88) A. Normand, J. Ross und E. Henderson, J. chem. Soc. [London] 1926, 2632

α -Furfuryl-propionsäure-methylester (LXXV)

25 g β -[Furyl-(2)]-methacrylsäure-methylester⁸⁹⁾ werden in 225 g Äthanol gelöst und nach und nach mit 725 g zerkleinertem 2.5-proz. Natrium-Amalgam (erhalten aus 706 g Hg + 19 g Na) versetzt. Dabei rührt man um und hält durch Zugabe von 50-proz. Essigsäure stets sauer (Kühlung mit Leitungswasser bzw. Eiswasser). Wenn alles eingetragen ist, läßt man über Nacht stehen. Das Quecksilber gewinnt man zurück und die wäßrig-alkoholische, essigsäure Phase wird mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt (Das ausgeschiedene Natriumacetat muß sich lösen!). Man äthert mehrmals aus, wäscht mit Na_2CO_3 -Lösung die Essigsäure heraus und trocknet über Na_2SO_4 . Das Äther/Äthanol-Gemisch wird im Wasserbad abdestilliert und das zurückbleibende, rötlich gefärbte, süßlich riechende Öl i. Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptfraktion als farblose Flüssigkeit vom Sdp.¹¹ 84-85° über; Ausb. 90 g (75 % d. Th.).

4.173 mg Subst.	9.940 mg CO_2	2.580 mg H_2O
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ (168.2)	Ber. C 64.27	H 7.19
	Gef. C 65.00	H 6.92

2-(2-Carbomethoxy-propyl)-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (LXXVI)

14.2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, 16.8 g LXXV, 0.5 ccm gesättigte, wäßrige SO_2 -Lösung und 1 bis 2 Spatelspitzen Hydrochinon werden in einem Schliffkölbchen mit Kühler unter Stickstoff 2 Stdn. bei 120° (Ölbad) gekocht. Das Ganze färbt sich von Rotbraun nach Tiefbraun und das Rückfließen läßt nach. Nach dem Abziehen nichtumgesetzter Ausgangsstoffe i. Vak. wird das zurückbleibende, dunkle, dicke Öl i. Hochvak. destilliert;

89) Hergestellt nach I. Kasiwagi, Bull. chem. Soc. Japan 2, 310 (1927); C. 1928 I, 690

Sdp. 0.1-0.05 173-180°. Schwach-gelbes, fruchtartig riechendes Öl; Ausb. 21 g (67.7 % d. Th.).

4.827 mg Subst.	10.895 mg CO ₂	3.020 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₂ O ₆ (310.3)	Ber. C 61.92	H 7.15
	Gef. C 61.60	H 7.00

1-Methyl-3.6.9-trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)-mono-methylester (LXXVII)

10 g LXXVI, 30 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Methanol werden nach Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon unter Stickstoff 5 Stdn. bei 105° (Ölbad) gerückflußt; es tritt bald Dunkel-färbung auf. Dann zieht man das Methanol/Salzsäure-Gemisch ab; es bleibt ein teeriges Produkt zurück, das beim Anreiben mit Äther ockerfarbene, klebrige Kristalle liefert. Man saugt ab und kocht mehrmals mit Ligroin/Benzol (1:1) aus. Die ausgefallenen Kristalle werden jeweils abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen; farblose Nadeln vom Schmp. 68-71°, die sich in Na₂CO₃-Lösung lösen. Ausb. 4 g (40 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal aus Ligroin/Benzol (1:1) umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 70-72°.

4.740 mg Subst.	10.040 mg CO ₂	2.980 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₂ O ₇ (314.3)	Ber. C 57.31	H 7.06
	Gef. C 57.85	H 7.03

1-Methyl-3.6.9-trioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11)-di-methylester (LXXVIII)

5.7 g LXXVI, 30 ccm Methanol, 20 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Benzol werden 6 Stdn. unter Stickstoff bei 90-100° (Ölbad) gerückflußt. Die Reaktionsmischung färbt sich bräunlich bis honig-gelb und bleibt völlig durchsichtig. Nach dem Abziehen von Salzsäure, Methanol und Benzol verbleibt ein braunes Öl, das beim Anreiben mit Äther zu einer hellbraunen, klebrigen, kristallinen

Masse erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 55-58°, die in Na₂CO₃-Lösung unlöslich sind; Ausb. 3.7 g (60.5 % d. Th.).

5.101 mg Subst.	10.865 mg CO ₂	3.300 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₄ O ₇ (328.4)	Ber. C 58.52	H 7.37
	Gef. C 58.34	H 7.27

1-Methyl-undecan-dicarbonssäure-(1.11) (LXXX)

1.5 g LXXVIII werden mit 2.3 ccm Dithioäthylenglykol und 1.1 ccm BF₃-Ätherat versetzt, wobei unter Erwärmung Lösung eintritt. Man läßt 1 Tag stehen und versucht, durch Zugabe von Methanol und Aceton/CO₂-Kühlung das entstandene 1-Methyl-3.6.9-trioxo-undecan-dicarbonssäure-(1.11)-dimethylester-trithioketal (LXXIX) zur Kristallisation zu bringen. Das bei tiefer Temperatur erstarrende Öl verflüssigt sich wieder bei Raumtemperatur und zeigt auch nach monatelangem Stehenlassen keine Neigung zu kristallisieren. Deshalb wird das rohe LXXIX verarbeitet.

Man löst es in wenig Methanol und erhitzt im Reagenzglas. Anschließend fällt man durch Aceton/CO₂-Kühlung wieder aus und gießt die überstehende methanolische Phase ab. Das so von überschüssigem BF₃-Ätherat und Dithioäthylenglykol befreite Produkt wird in 70 ccm Benzol und 105 ccm Methanol gelöst und mit 60 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension versetzt. Man arbeitet wie bei der Darstellung von XII beschrieben weiter. Der anfallende Dimethylester von LXXX wird sogleich mit 50 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung durch 2stündiges Kochen unter Rückfluß verseift. Nach dem Abziehen des Äthanol wird der kristalline Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen und mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung langsam angesäuert. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum-Exsikkator erhält man 0.5 g (42.4 % d. Th. bez. auf LXXVIII) vom Rohschmp. 80-82°. Zur Analyse kristallisiert man 3mal aus Eisessig/dest. Wasser (1:1) um; schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 87-89°

(Lit. 90): 84-85°).

4.254 mg Subst.	10.18 mg CO ₂	3.81 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₆ O ₄ (258.4)	Ber. C 65.08	H 10.14
	Gef. C 65.31	H 10.02

2-(2-Carbomethoxy-propyl)-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-
furan (LXXXI)

11 g mit Hydrochinon stabilisiertes IIb, 12 g LXXV, 0.4 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und 1 Spatelspitze Hydrochinon läßt man über Nacht unter Stickstoff stehen. Anderntags erhitzt man das rot gefärbte Reaktionsgemisch 1 Stde. auf 120° (Ölbad). Aus dem dunkelbraunen Gemisch zieht man nichtumgesetzte Ausgangsstoffe i. Vak. ab, wobei die Öltemperatur bis 160° gesteigert wird. Die Hochvakuumdestillation ergibt 10 g (43.9 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal destilliert; schwach-gelb gefärbtes Öl vom Sdp._{0.05} 180-182°, das sich allmählich dunkel färbt.

5.239 mg Subst.	12.015 mg CO ₂	3.400 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₄ O ₆ (324.4)	Ber. C 62.95	H 7.46
	Gef. C 62.60	H 7.26

1-Methyl-3.6.9-trioxo-dodecan-dicarbonsäure-(1.12)-monomethyl-
ester (LXXXII)

5 g LXXXI werden mit 28 ccm Methanol, 17 ccm konz. Salzsäure und 9 ccm Benzol 6 Stdn. bei 90-100° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel verbleibt ein teeriges Produkt, das beim Aufschlännen mit Äther kristallin wird, wobei die harzigen Bestandteile in den Äther gehen. Man

90) P. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser und G. Malet, Helv. chim. Acta 10, 175 (1927)

saugt ab und kristallisiert aus Di-n-butyläther um; Schmp. 109-112°, Ausb. 2.1 g (41 % d. Th.). Zur Analyse wird noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose, büschelige Nadeln vom Schmp. 115-118°, die sich allmählich in Na₂CO₃-Lösung lösen.

4.548 mg Subst.	9.670 mg CO ₂	2.890 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₄ O ₇ (328.4)	Ber. C 58.52	H 7.37
	Gef. C 58.03	H 7.11

2.5-Bis-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (LXXXIII)

21.2 g mit Hydrochinon stabilisiertes IIb, 5.6 g Furan, 0.4 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und 1 Spatelspitze Hydrochinon werden in ein Kölbchen mit Kühler und Stickstoffballon gebracht. Man erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß im Wasserbad und läßt noch 4 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die tiefrote Reaktionsmischung erstarrt allmählich zu einem Kristallbrei, den man abnutscht; Ausb. 8 g (31 % d. Th.) hellbraunes Rohprodukt. Zur Analyse wird 3mal aus Petroläther/Äther (5:3) umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 66-68°.

5.018 mg Subst.	11.570 mg CO ₂	3.410 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₂₈ O ₇ (380.4)	Ber. C 63.14	H 7.42
	Gef. C 62.91	H 7.60

4.7.10.13-Tetraoxo-hexadecan-dicarbonensäure-(1.16) (LXXXIV)

1.5 g rohes LXXXIII werden mit 17 ccm Methanol und 17 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. bei 120° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Salzsäure/Methanol-Gemisches bleibt eine dunkelbraune, klebrige Masse zurück, die aus 20-proz. Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Man erhält ein braunes Produkt, das nach mehrstündigem Trocknen i. Vak. bei 100° bei 131-141° schmilzt. Ausb. 1 g (68.5 % d. Th.),

löslich in Na_2CO_3 -Lösung. Zur Analyse kristallisiert man noch 4mal aus Methanol/dest. Wasser (1:4) um; hellgelbe Kristalle vom Schmp. $144-154^\circ$.

5.128 mg Subst.	11.050 mg CO_2	3.150 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (370.4)	Ber. C 58.37	H 7.08
	Gef. C 58.81	H 6.87

4.7.10.13-Tetraoxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)-tetra-thioketal (LXXXV)

1 g LXXXIV [1mal aus Methanol/dest. Wasser (1:4) umkristallisiert wird in einem Kölbchen mit 2 ccm Dithioäthylenglykol und 1 ccm BF_3 -Ätherat versetzt, wobei unter Erwärmung ein braunes Öl entsteht, das noch warm nach einigen Minuten zu Kristallen erstarrt. Man läßt 2 Tage bei Raumtemperatur verschlossen stehen, gibt etwas Methanol (oder Äther) hinzu und zerdrückt mit dem Spatel. Nach dem Absaugen verbleibt ein ziemlich helles Produkt, das 2mal aus 70-proz. Essigsäure und anschließend aus n-Amylalkohol umkristallisiert wird; farblose Kristalle vom Schmp. $165-171^\circ$, Ausb. 1.5 g (83 % d. Th.).

4.310 mg Subst.	7.43 mg CO_2	2.47 mg H_2O
4.998 mg "	5.61 ccm n/50 Jod	
$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{S}_8$ (675.2)	Ber. C 46.26	H 6.27 S 37.99
	Gef. C 47.05	H 6.41 S 35.99

4.7.10.13-Tetraoxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)-dimethylester-tetrathioketal (LXXXVI)

In einem 250-ccm-Kolben werden 1 g LXXXV mit 130 ccm absol. Methanol und 6.5 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. bei 150° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. LXXXV löst sich dabei in dem Maße, wie die Veresterung fortschreitet. Jedoch ist nach 4 Stdn.

noch ein Bodensatz von LXXXV vorhanden. Man dekantiert und filtriert davon ab. Das methanolisch-schwefelsaure Filtrat wird mit Eis/NaCl gekühlt und mit einem Glasstab gerieben. Es fällt LXXXVI aus, das man absaugt und mit eiskaltem Methanol wäscht. Mit dem als Filtrat erhaltenen schwefelsauren Methanol wird der bei der Veresterung verbliebene Rückstand nochmals 4 Stdn. bei 150° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt und analog aufgearbeitet. Man erhält ockerfarbene Kristalle vom Rohschmp. $111-114^{\circ}$; Ausb. 0.9 g (86.5 % d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man 4mal aus Methanol um; hellgelbe Kristalle vom Schmp. $116-117^{\circ}$.

4.185 mg Subst.	7.39 mg CO_2	2.38 mg H_2O
5.270 mg "	5.96 ccm n/50 Jod	
$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}_8$ (703.2)	Ber. C 47.82 H 6.59 S 36.48	
	Gef. C 48.19* H 6.36 S 36.25	

Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)-dimethylester (LXXXVII)

2 g rohes LXXXVI werden in 80 ccm Benzol und 80 ccm Methanol gelöst und 48 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension hinzugegeben. Die Weiterverarbeitung geschieht wie bei der Darstellung von XII beschrieben. LXXXVII bleibt als farbloses Öl zurück, das beim Erkalten kristallin wird. Man kristallisiert aus 90-proz. Methanol um und erhält 0.9 g (93 % d. Th.) farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. $60-62^{\circ}$ Lit. ⁹¹⁾; 59°).

4.265 mg Subst.	10.97 mg CO_2	4.21 mg H_2O
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (342.5)	Ber. C 70.13 H 11.18	
	Gef. C 70.21 H 11.05	

91) P. Chuit, Helv. chim. Acta 9, 376 (1926)

Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (LXXXVIII)

1.5 g LXXXVII werden mit 90 ccm einer 10-proz. äthanolischen KOH-Lösung 2 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Als bald fällt in der Siedehitze das Di-Natriumsalz von LXXXVIII aus. Den nach dem Abdestillieren des Äthanol verbliebenen Rückstand nimmt man in dest. Wasser auf und säuert mit verd. Salzsäure an. LXXXVIII wird abgesaugt und mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator und Umkristallisieren aus Äthanol/dest. Wasser (4:1) erhält man 1.2 g (87 % d. Th.) vom Schmp. 121-134°. Zur Analyse wird noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 122-125° (Lit. ⁹¹): 124.6-124.8°).

4.360 mg Subst.	10.96 mg CO ₂	4.27 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₃₄ O ₄ (314.4)	Ber..C 68.75	H 10.90
	Gef. C 68.60	H 10.96

2.5-Bis-(3-oxo-7-carbomethoxy-heptyl)-furan (LXXXIX)

33.6 g mit Hydrochinon stabilisiertes III, 6.8 g Furan, 1 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und 1 Spatelspitze Hydrochinon bringt man in ein Schliffkölbchen mit Kühler und Stickstoffballon und läßt 60 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die am Ende dunkelrote Lösung erhitzt man noch 1 Stde. im Wasserbad. Dann kühlt man mit Eis und erhält einen Kristallbrei, der nach dem Absaugen mehrmals mit Petroläther ausgekocht wird. Die beim Abkühlen der Lösungen ausfallenden farblosen Kristalle schmelzen bei 70-75°; Ausb. 14.5 g (36 % d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man noch 2mal aus Petroläther um; farblose Nadeln vom Schmp. 75-75.5°.

4.837 mg Subst.	11.500 mg CO ₂	3.350 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₃₂ O ₇ (408.5)	Ber. C 64.68	H 7.90
	Gef. C 64.88	H 7.75

5.8.11.14-Tetraoxo-octadecan-dicarbonsäure-(1.18) (XC)

8 g LXXXIX werden mit 96 ccm Methanol und 96 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. bei 120° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methanol/Salzsäure-Gemisches verbleibt ein breiiger Rückstand, den man absaugt und aus Methanol/dest. Wasser (1:4) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; Ausb. 6.2 g (79.5 % d. Th.) vom Rohschmp. 112-123°. Zur Analyse kristallisiert man 5mal aus dem gleichen Lösungsmittel um; farblose, perlmutt-glänzende Blättchen vom Schmp. 115-119°.

5.156 mg Subst.	11.270 mg CO ₂	3.570 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₃₀ O ₈ (398.4)	Ber. C 60.29	H 7.59
	Gef. C 59.66	H 7.75

2.5-Bis-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (XCI)

9 g mit Hydrochinon stabilisiertes IV, 1.8 g Furan, 0.2 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung und 1 Spatelspitze Hydrochinon läßt man in einem Schliffkölbchen mit Kühler und Stickstoffballon 60 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die am Schluß rotbraune Lösung wird dann noch 1 Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Man destilliert i. Vak. im siedenden Wasserbad nicht-umgesetzte Ausgangsstoffe ab und kühlt den Rückstand mit Eis/NaCl. Es entsteht eine hellbraune breiige Masse, die man absaugt und ~~aus~~ mehrmals mit Petroläther/Äther (4:1) unter Zusatz von Tierkohle auskocht; die beim Abkühlen der Lösungen erhaltenen farblosen, dünnen Blättchen schmelzen bei 65-71°; Ausb. 3.2 g (30 % d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man noch 3mal aus Petroläther/Äther (4:1) um; Schmp. 74-76°.

4.813 mg Subst.	11.635 mg CO ₂	3.490 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₃₆ O ₇ (436.5)	Ber. C 66.03	H 8.31
	Gef. C 65.95	H 8.11

6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonssäure-(1.2o) (XCII)

1 g XCI wird mit 12 ccm Methanol und 12 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. bei 120° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methanol/Salzsäure-Gemisches i. Vak. erhält man eine hellbraune, kristalline Masse, die man aus Methanol/dest. Wasser (1:3) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; Ausb. 0.7 g (71.5 % d. Th.). Schmp. 142-150°. Zur Analyse wird noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; fast farblose Kristalle vom Schmp. 145-151°, die sich in Na₂CO₃-Lösung leicht lösen.

5.077 mg Subst.	11.540 mg CO ₂	3.660 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₃₄ O ₈ (426.5)	Ber. C 61.95	H 8.04
	Gef. C 62.03	H 8.07

6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonssäure-(1.2o)-tetrathioaketal
(XCIII)

2.2 g XCII werden in einem Kölbchen mit 3.4 ccm Dithioäthylenglykol und 1.7 ccm BF₃-Ätherat versetzt; das gebildete Öl beginnt nach 1 Stde. allmählich zu erstarren. Man läßt 2 Tage bei Raumtemperatur verschlossen stehen, gibt dann etwas Äther hinzu, zerdrückt den Kristallbrei und saugt ab. Nach dem Waschen mit Äther bleibt ein farbloses Produkt vom Rohschmp. 118-123° zurück; Ausb. 3 g (86.8 % d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man 4mal aus Methanol/dest. Wasser (9:1) um; farblose Prismen vom Schmp. 114-119°.

4.295 mg Subst.	7.73 mg CO ₂	2.59 mg H ₂ O
3.930 mg "	4.26 mg n/50 Jod	
C ₃₀ H ₅₀ O ₄ S ₈ (731.3)	Ber. C 49.27	H 6.89 S 35.08
	Gef. C 49.12	H 6.75 S 34.75

6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)-dimethyl-
ester-tetrathioketal (XCIV)

1 g XCIII wird mit einer Mischung aus 3.8 ccm konz. Schwefelsäure und 75 ccm absol. Methanol 2½ Stdn. bei 120° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Man läßt über Nacht stehen und kühlt dann mit Aceton/CO₂, wobei man mit einem Glasstab reibt. XCIV fällt alsbald flockig aus und gleichzeitig ausgeschiedenes Öl kristallisiert durch. Man zerdrückt die festen Anteile mit dem Spatel und nutsch ab; Ausb. 0.9 g (86.5 % d. Th.) vom Rohschmp. 79-84°. Zur Analyse wird 4mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 79-83°.

4.228 mg Subst.	7.84 mg CO ₂	2.62 mg H ₂ O
4.905 mg "	5.12 ccm n/50 Jod	
C ₃₂ H ₅₄ O ₄ S ₈ (759.3)	Ber. C 50.97	H 7.17 S 33.78
	Gef. C 50.60	H 6.93 S 33.47

Eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)-dimethylester (Phellogensäure-
dimethylester) (XCV)

2.5 g rohes XCIV werden in 100 ccm Benzol und 100 ccm Methanol gelöst und mit 60 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension versetzt. Man arbeitet wie bei der Darstellung von XII beschrieben weiter. Der anfallende Dimethylester wird aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 72-73°; Ausb. 1.1 g (84 % d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man noch 1mal aus Methanol um; farblose, perlmuttglänzende Kristalle vom Schmp. 72-73° 92).

4.544 mg Subst.	12.12 mg CO ₂	4.83 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₄₆ O ₄ (398.6)	Ber. C 72.31	H 11.63
	Gef. C 72.81	H 11.90

92) V. Hněsová, V. Smělý und Í. Ernest, Chem. Listy 50, 575 (1956) sowie E. Buchta und W. Rein ^{1h)} geben den gleichen Schmp. an.

Eikosan-dicarbonsäure-(1.20) (Phellogensäure) (XCVI)

1 g XCV wird analog LXXXVII verseift und aufgearbeitet. Das fallende Rohprodukt kristallisiert man aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um; Schmp. 125-127°, Ausb. 0.8 g (85 % d. Zur Analyse wird noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 126-127° 93).

4.826 mg Subst.	12.700 mg CO ₂	4.800 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370.6)	Ber. C 71.30	H 11.42
	Gef. C 71.83	H 11.13

2.5-Bis-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-pyrrol (XCVII)

In einem 25-ccm-Schliffkölbchen (mit Rückflußkühler und Stickstoffballon) werden 5 g mit Hydrochinon stabilisiertes IV, 2 frisch destilliertes Pyrrol und 0.5 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung nach Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon 40 Min. auf 145° (Ölbad) erhitzt. Am Ende ist das Reaktionsgemisch hellbraun gefärbt; bei Tiefkühlen mit Aceton/CO₂ erstarrt es kristallin. Man kristallisiert aus wenig Methanol um und erhält 2 g (51 % d. Th.) farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 67-72°, die sich nach einigen Tagen dunkel färben. Zur Analyse wird noch 3mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 75-77°.

4.918 mg Subst.	11.970 mg CO ₂	3.690 mg H ₂ O
4.480 mg "	0.152 ccm N ₂	28°, 722 mm
C ₂₄ H ₃₇ NO ₆ (435.5)	Ber. C 66.18	H 8.56 N 3.22
	Gef. C 66.43	H 8.40 N 3.66

93) L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz, *Helv. chim. Acta* 11, 1178 (1928) finden 123-124°; E. Buchta und W. Rein ^{1h)} 126-127°.

6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)-dimethyl-
ester-tetraoxim (XCVIII)

4.7 g XCVII (1mal aus Methanol umkristallisiert), 4.7 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 3.8 g Natriumhydrogencarbonat werden in einen 100-ccm-Schliffkolben gebracht. Dazu gibt man 45 ccm Äthanol und kocht im Wasserbad 12 Stdn. unter Rückfluß. Dann saugt man den farblosen Rückstand heiß ab, wäscht 2mal mit etwas heißem Äthanol und gibt ihn in ein Becherglas mit 60 ccm Wasser, wobei sich die anorganischen Salze lösen. Man saugt ab und trocknet im Vakuum-Exsikkator. Es verbleiben 3.7 g (66.6 % d. Th.) ziemlich reines XCVIII vom Schmp. 175-176°. Zur Analyse kristallisiert man 3mal aus Aceton/N-Methyl-pyrrolidon (2:1) um, saugt ab und trocknet i. Vak. bei 75° (höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sich die Substanz allmählich dunkel färbt!); farblose Kristalle vom Schmp. 178-180°.

5.098 mg Subst.	10.285 mg CO ₂	3.600 mg H ₂ O
3.046 mg "	0.307 ccm N ₂	27° 734 mm
C ₂₄ H ₄₂ N ₄ O ₈ (514.6)	Ber. C 56.01	H 8.23 N 10.89
	Gef. C 56.08	H 8.05 N 11.07

6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.2o)-dimethyl-
ester (XCIX)

2.1 g XCVIII werden in 60 ccm 10-proz. Schwefelsäure durch leichtes Erwärmen auf der Heizplatte gelöst. Dann kühlt man auf 0° ab und gibt unter kräftigem Rühren portionsweise soviel festes Natriumnitrit hinzu, bis keine Fällung mehr auftritt. Unter starkem Schäumen und Bildung nitroser Gase fällt XCIX aus. Man saugt ab und wäscht gut mit eiskaltem Wasser. Das Filtrat wird auf Vollständigkeit der Ausfällung durch erneute Zugabe von festem Natriumnitrit geprüft. Evtl. noch anfallendes XCIX saugt man ab und gibt es zur Hauptmenge. Man kristallisiert aus 20-proz. Methanol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator 1.5 g (81.5 % d. Th.)

vom Schmp. 100-112°; unlöslich in Na₂CO₃-Lösung. Zur Analyse kristallisiert man 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel um; farblose Kristalle vom Schmp. 111-114°.

4.818 mg Subst.	11.070 mg CO ₂	3.510 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₃₈ O ₈ (454.5)	Ber. C 63.41	H 8.43
	Gef. C 62.71	H 8.15

6.9.12.15-Tetraoxo-eikosan-dicarbonensäure-(1.2o) (XCII)

0.6 g XCIX werden mit 10 ccm Dioxan und 10 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. auf 90° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt, wobei bald Dunkelfärbung eintritt. man kühlt ab, verdünnt auf das 3fache Volumen mit dest. wasser, saugt die ausgefallene braune Substanz ab und kristallisiert unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol/dest. wasser (1:3) um; Schmp. 145-151°, Ausb. 0.4 g (71.4 % d. Th.). Zur Analyse wird noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; fast farblose Kristalle vom Schmp. 147-153°. Der Mischschmp. mit der aus XCI dargestellten Säure ergibt keine Depression.

4.954 mg Subst.	11.210 mg CO ₂	3.540 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₃₄ O ₈ (426.5)	Ber. C 61.95	H 8.04
	Gef. C 61.77	H 8.00

2-Propyl-furan (C) 94)

In einen 1-l-Dreihalskolben (mit Thermometer, Tropftrichter und Rührer) gibt man eine Lösung von 70 g frisch dest. α -Fur-

94) Da die von M. Fétizon und P. Baranger ⁷⁶⁾ angegebene Darstellungsweise für 2-Propyl-furan (C) recht umständlich und zeitraubend ist, versuchten wir, es analog der Darstellung des 2-Benzyl-furans ³³⁾ zu gewinnen. Dabei ist die Ausbeute jedoch so schlecht, daß das von den französischen Autoren ausgearbeitete Verfahren zweckmäßiger ist.

furylalkohol in 700 ccm absol. Äther. Nachdem man den Kolben mit Leitungswasser gekühlt hat, tropft man innerhalb von 40 Min. eine Lösung von 70 g PBr_3 in 150 ccm absol. Äther hinzu; das Reaktionsgemisch färbt sich alsbald dunkel und die Temperatur soll 25° nicht überschreiten. Man dekantiert von der gräulichen, viskosen Schicht der phosphorigen Säure ab, gibt schließlich noch etwas Äther hinzu und dekantiert nochmals. Die vereinigten ätherischen Lösungen bringt man in einen 2-l-Dreihalskolben, der mit Thermometer, Tropftrichter und Rührer versehen ist, kühlt auf -18° und tropft unter kräftigem Rühren 88 ccm 35-proz. Kalilauge hinzu. Dabei achte man darauf, daß die Temperatur -5° nicht übersteigt. Die α -Furfurylbromid-Schicht, die blaß-gelb gefärbt ist und zu Tränen reizt, wird dekantiert und einige Stdn. in Berührung mit KOH-Stückchen gelassen; danach trocknet man 1 Tag über Na_2SO_4 .

In einem 2-l-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer) bereitet man aus 82 g Äthylbromid in 110 ccm absol. Äther und 18 g Magnesium-Spänen die GRIGNARD-Verbindung und erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß. Nun fügt man in schneller Tropfenfolge die obige getrocknete, ätherische α -Furfurylbromid-Lösung hinzu. Unter leichtem Aufsieden des Äthers tritt sofort Reaktion ein, wodurch die Umsetzung gut zu beobachten und zu regulieren ist. Anschließend rührt man 1 bis 2 Stdn. und läßt über Nacht stehen. Zum Kolbeninhalt, der sich in 2 Schichten getrennt hat, tropft man genügend Wasser hinzu und trennt die ätherische Schicht ab. Die wäßrige Phase wird 2mal ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Lösungen über Na_2SO_4 getrocknet, nachdem man zuvor mit NaHCO_3 - und gesättigter CaCl_2 -Lösung neutral gewaschen hat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert; man fängt die Fraktion vom Sdp.₇₆₀ $111-116^\circ$ auf und läßt die trübe Flüssigkeit 1 Tag über CaCl_2 stehen. Nach dem Abfiltrieren vom CaCl_2 destilliert man 3mal; Sdp.₇₆₀ $114-116^\circ$ (Lit. ⁷⁶): Sdp.₇₆₀ 115°). Ausb. 15 g

(19.1 % d. Th. bez. auf α -Furfurylalkohol).

4.990 mg Subst.	13.940 mg CO ₂	4.240 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₀ O (110.2)	Ber. C 76.32	H 9.15
	Gef. C 76.26	H 9.51

2-Propyl-5-(8-carboxy-octyl)-furan (CI)

In einem 100-ccm-Kolben werden 7 g rohes XXXIII mit 3.3 g Ätznatron, 33 ccm Diäthylenglykol und 3.3 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat 1½ Stdn. bei 150° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt den Kühler, steigert die Ölbadtemperatur auf 220° und hält 30 Min. bei dieser Temperatur, wobei Wasserdampf und Stickstoff entweichen. Dann setzt man den Kühler wieder auf und erhitzt noch 3 Stdn. auf 210°. Man läßt abkühlen und über Nacht stehen. Zu der ausgeschiedenen hellbraunen Kristallmasse gibt man 33 ccm Wasser und zerkleinert die festen Anteile mit dem Spatel. Nachdem sich alles gelöst hat, spült man in ein mit Eis gekühltes Becherglas, säuert mit etwa 22 ccm eiskalter 6n Salzsäure unter kräftigem Umrühren langsam an, wobei CI zunächst schmierig ausfällt, aber bald kristallin wird. Die hellbraune Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (70.9 % d. Th.) vom Schmp. 44-46°. Zur Analyse wird noch 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 45-48°, die sich in Na₂CO₃-Lösung lösen und sich nach einigen Tagen zu zersetzen beginnen.

4.949 mg Subst.	13.110 mg CO ₂	4.348 mg H ₂ O
4.754 mg "	12.610 mg CO ₂	4.130 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₆ O ₃ (266.4)	Ber. C 72.14	H 9.84
	Gef. C 72.29; 72.38	H 9.83; 9.72

10.13-Dioxo-hexadecansäure-(1) (CII) und 10.13-Dioxo-hexadecansäure-(1)-methylester (CIII)

1 g CI wird mit 10 ccm Methanol und 10 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. auf 120° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Man läßt über Nacht stehen und saugt den inzwischen gebildeten, ockerfarbenen Kristallbrei ab. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/dest. Wasser (2:3) unter Zusatz von Tierkohle erhält man ein fast farbloses Gemisch aus CII und CIII vom Schmelzintervall $60-80^{\circ}$; Ausb. 0.8 g (70 % d. Th.). Aus mehreren Ansätzen standen schließlich 5 g CII + CIII zur Verfügung.

Die Trennung wird wie folgt durchgeführt:

5 g fein gepulvertes CII + CIII werden im Becherglas mit 150 ccm 20-proz. Na_2CO_3 -Lösung aufgeschlämmt. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, wobei öfters umgerührt und entstehende Klumpen mit dem Spatel zerdrückt werden. Man saugt den Rückstand, bestehend aus CIII und dem in der konz. Na_2CO_3 -Lösung unlöslichen Na-Salz von CII, ab. Das Methylester/Salz-Gemisch wird in dest. Wasser aufgeschlämmt, wobei sich das Na-Salz von CII zum größten Teil löst. Man saugt ab, wobei CIII zurückbleibt, das solange mit destilliertem Wasser gewaschen wird, bis eine Probe des Filtrats mit verd. Salzsäure keinen Niederschlag mehr gibt. Das Waschwasser wird mit dem Filtrat vereinigt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei CII ausfällt. Aus Äthanol/dest. Wasser (2:3) farblose Kristalle vom Schmp. $87-91^{\circ}$; Ausb. 1 g (20 % d. Th. bez. auf das Säure/Methylester-Gemisch). Zur Analyse kristallisiert man noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel um; Schmp. $92-94^{\circ}$.

4.510 mg Subst.	11.205 mg CO_2	4.020 mg H_2O
CII: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (284.4) Ber. C 67.57		H 9.93
	Gef. C 67.80	H 9.98

CIII schmilzt nach dem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei $42-44^{\circ}$; Ausb. 3.8 g (76 % d. Th. bez. auf das Säure/Methylester-Gemisch). Zur Analyse kristallisiert man noch

1mal um; farblose Blättchen vom Schmp. 42-43°.

4.848 mg Subst.	12.190 mg CO ₂	4.290 mg H ₂ O
CIII: C ₁₇ H ₃₀ O ₄ (298.4)	Ber. C 68.42	H 10.13
	Gef. C 68.63	H 9.90

10.13-Dihydroxy-hexadecansäure-(1)-methylester (CIV)

In einem 250-ccm-Kolben werden 2.3 g CIII in 160 ccm Methanol und 20 ccm Dioxan gelöst. Man gibt schnell 2.7 g gepulvertes NaBH₄ hinzu und setzt sofort einen Kühler auf. Unter Erwärmung beginnt sogleich starke Gasentwicklung, die allmählich abklingt. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und erhitzt dann 3 1/2 Stdn. auf 110-120° (Ölbad). Die noch heiße Lösung gießt man in ein Becherglas und kühlt mit Eis. Nach Zugabe von 450 ccm Wasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt ein milchig-trübe Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit kristallisiert. Man läßt noch 30 Min. im Eisbad stehen und saugt ab; Ausb. 2 g (85.6 % d. Th.) vom Rohschmp. 50-56°. Zur Analyse wird 3mal aus 20-proz Äthanol umkristallisiert; farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 53-59°.

4.359 mg Subst.	10.780 mg CO ₂	4.380 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₃₄ O ₄ (302.4)	Ber. C 67.51	H 11.53
	Gef. C 67.54	H 11.25

Hexadecen-(10)-ol-(13)-carbonsäure-(1)-methylester ? (CV)
bzw. Strukturisomere

5 g kurze Zeit auf 240° erhitztes KHSO₄ wird gepulvert und mit 2 g CIV im Mörtel gut verrieben. Man bringt das Gemisch in ein Schliffkölbchen mit Steigrohr und erhitzt im Ölbad 3 Min. auf 260°. Es setzt sofort Wasserabspaltung ein, die in Form von Tröpfchenbildung im Steigrohr sichtbar wird. Nach dem Erkalten

zieht man mehrmals mit Äther aus, filtriert und trocknet über Na_2SO_4 . Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird i. Hochvak. destilliert. Bei Sdp._{0.05} 128-133° geht ein farbloses Öl über, das KMnO_4 in Eisessig und Brom in Eisessig entfärbt, Ausb. 1.6 g (90 % d. Th.). Zur Analyse destilliert man noch 2mal; farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.05} 125-126°, die nach einiger Zeit gelb wird.

Anmerkung: Alle Arbeiten sind unter Stickstoff auszuführen.

4.250 mg Subst.	11.075 mg CO_2	3.990 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (284.4)	Ber. C 71.78	H 11.34
	Gef. C 71.14	H 10.51

Dehydratisierung von CIV mittels Al_2O_3

Versuch A:

In ein 50-ccm-Kölbchen bringt man 16 g neutrales Al_2O_3 (WOELM, Aktivitätsstufe I), 0.25 g Pyridin und 4 g CIV. Nachdem man gut vermischt hat, erhitzt man mit aufgesetztem Kühler und Stickstoffballon 6 Stdn. im Ölbad auf 220°. Nach dem Abkühlen löst man die organischen Bestandteile durch etwa 6 bis 8maliges Ausschütteln mit Äther heraus, filtriert jeweils ab, schüttelt die vereinigten ätherischen Lösungen mit verd. Salzsäure und wäscht neutral. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert; bei Sdp._{0.1-0.05} 128-133° geht ein Öl über, das Brom in Eisessig entfärbt, Ausb. 1.5 g (42 % d. Th.). Zur Analyse destilliert man noch 2mal; farbloses Öl vom Sdp._{0.1-0.05} 127°.

5.097 mg Subst.	13.600 mg CO_2	4.970 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (284.4)	Ber. C 71.78	H 11.34
	Gef. C 72.81	H 10.91

Versuch B:

In ein 50-ccm-Kölbchen bringt man 24 g neutrales Al_2O_3 (WOELM), Aktivitätsstufe I), 0.5 ccm Pyridin und 6 g CIV. Man arbeitet wie vorstehend beschrieben, Erhitzungsdauer jedoch 12 Stdn. Das nach dem Aufarbeiten zurückbleibende Öl wird i. Hochvak. destilliert:

1. Fraktion: Sdp._{0.05} 136-138°; Ausb. 1.3 g (24.6 % d. Th.).
Zur Analyse wird noch 2mal destilliert; Sdp._{0.05} 122°.

5.100 mg Subst.	13.555 mg CO_2	5.190 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (284.4)	Ber. C 71.78	H 11.54
	Gef. C 72.54	H 11.39

2. Fraktion: Sdp._{0.05} 155-156°; Ausb. 1.3 g (24.6 % d. Th.)
Zur Analyse wird noch 2mal destilliert; Sdp._{0.05-0.01} 137°.

5.360 mg Subst.	14.115 mg CO_2	5.300 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (284.4)	Ber. C 71.78	H 11.34
	Gef. C 71.86	H 11.07

Beide Fraktionen stellen farblose Öle^{dar}, die rasch Brom in Eisessig entfärben.

Hexadekadien-(10.12)-carbonsäure-(1)-methylester ? (CVII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler, Tropftrichter, CaCl_2 -Rohren und Rührer) löst man 16 g CIV in 105 ccm absol. Benzol. Unter Rühren tropft man die Lösung von 16 g PBr_3 in 45 ccm absol. Benzol langsam zu. Die entstandene klare, braune Lösung rührt man noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. und anschließend $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 50°. Man läßt über Nacht stehen und tropft dann unter Eiskühlung 75 ccm Wasser vorsichtig hinzu. Nachdem man die organische Schicht abgetrennt hat, schüttelt man die wäßrige Phase 2mal mit Benzol aus und wäscht die vereinigten Benzol-

ischen Lösungen mit gesättigter NaCl-Lösung neutral. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Benzols i. Vak. hinterbleiben 15 g (66.2 % d. Th.) rohes Dibromid (CVI), das KMnO_4 in Eisessig nicht entfärbt und bei Sdp._{0.01-0.03} 163-168° unter HBr-Abspaltung übergeht. Das Destillat entfärbt sofort KMnO_4 in Eisessig.

Zur HBr-Abspaltung gibt man das rohe CVI in einen Schliffkolben mit Stickstoffballon, fügt 96 ccm trockenes Pyridin hinzu und erhitzt 15 Stdn. bei 150° (Ölbad). Nach dem Erkalten gießt man in ein Becherglas mit 320 ccm Salzsäure (1:1) und äthert mehrmals aus. Nach dem Neutralwaschen mit NaHCO_3 - und gesättigter NaCl-Lösung und Trocknen über Na_2SO_4 zieht man den Äther ab und destilliert den Rückstand i. Hochvak. Nach wiederholtem Destillieren erhält man 2 Fraktionen:

1. Fraktion: Sdp._{0.01} 118-119°, farbloses Öl; Ausb. 5.5 g (38.9 % d. Th. bez. auf CIV).

5.020 mg Subst.	13.535 CO_2	5.000 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (266.4)	Ber. C 76.64	H 11.35
	Gef. C 73.56	H 11.15

4.809 mg Subst.	12.985 mg CO_2	4.870 mg H_2O
	Gef. C 73.70	H 11.33

5.069 mg Subst.	13.710 mg CO_2	5.100 mg H_2O
	Gef. C 73.83	H 11.26

4.512 mg Subst.	12.434 mg CO_2	4.570 mg H_2O
	Gef. C 75.21	H 11.33

2. Fraktion: Sdp._{0.01} 134-135°, farbloses Öl; Ausb. 1 g (7.1 % d. Th. bez. auf CIV).

4.829 mg Subst.	12.940 mg CO_2	4.630 mg H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (266.4)	Ber. C 76.64	H 11.35
	Gef. C 73.13	H 10.73

Beide Fraktionen entfärben sofort Brom in Eisessig.

Hexadekadien-(10.12)-ol-(1) ? (CVIII)

In einen 250-ccm-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler, Tropftrichter, CaCl_2 -Rohren, Stickstoffballon und Rührer) bringt man 50 ccm absol. Äther und 0.5 g gepulvertes LiAlH_4 . Unter kräftigem Rühren läßt man eine Lösung von 2 g CVIII (Sdp._{0.01} 118-119°) in 70 ccm absol. Äther zutropfen. Anschließend erhitzt man noch 3 Stdn. im Wasserbad zum Sieden. Man läßt über Nacht unter Stickstoff stehen, tropft dann unter Kühlung nacheinander 0.5 ccm Wasser, 0.5 ccm 15-proz. Natronlauge und 1.5 ccm Wasser hinzu, rührt noch 30 Min. bei Raumtemperatur und saugt ab. Die ausgefallenen Hydroxyde wäscht man gut mit Äther und trocknet die vereinigten ätherischen Lösungen über Na_2SO_4 . Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein schwach gelb gefärbtes Produkt das i. Hochvak. destilliert wird; farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 124°, das brom in Eisessig entfärbt. Ausb. 1.6 g (88.8 % d. Th.). Zur Analyse destilliert man 4mal; Sdp._{0.01} 119°.

4.680 mg Subst.	13.460 mg CO_2	5.320 mg H_2O
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$ (238.4)	ber. C 80.60	H 12.68
	Gef. C 78.52	H 12.72

5.355 mg Subst.	15.479 mg CO_2	5.923 H_2O
	Gef. C 78.89	H 12.37

4.880 mg Subst.	13.710 mg CO_2	5.300 mg H_2O
3.913 mg "	1.374 mg Jod	
	ber. C 80.60	H 12.68 O 6.71
	Gef. C 76.70	H 12.16 O 11.11

Cetylalkohol (CIX)

Die Lösung von 2 g CVIII in 60 ccm absol. Äthanol wird in der Schüttelente mit einer Spatelspitze PtO_2 als Katalysator hydriert. Nach einigen Stdn. werden etwa 350 ccm Wasserstoff aufgenommen (die ersten 250 ccm bereits nach 15 Min., die restlichen 100 ccm erst nach längerer Zeit und wiederholter Katalysator-Zugabe). Man filtriert vom Katalysator und destilliert das Äthanol i. Vak. ab. Es bleibt ein farbloses Öl zurück,

das allmählich erstarrt; Ausb. 1.8 g (88.4 % d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man 4mal aus 80-proz. Äthanol um; farblose, perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp. 50-51° in Übereinstimmung mit der Lit. 68).

4.988 mg Subst.	14.525 mg CO ₂	6.330 mg H ₂ O
4.656 mg "	13.560 mg CO ₂	5.820 mg H ₂ O
3.799 mg "	11.03 mg CO ₂	4.71 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₃₄ O (242.3)	Ber. C 79.26	H 14.14
	Gef. C 79.47; 79.48;	H 14.20; 13.99;
	79.23	13.87

4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester von CVIII ? (CX)

1.2 g CVIII und 2.1 g 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid ⁶⁹⁾ werden unter schwachem Erwärmen in 70 ccm absol. Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man 1.1 g Pyridin hinzu, schüttelt die Lösung gründlich durch und läßt sie unter Stickstoff bei Raumtemperatur 42 Stdn. stehen. Bereits nach 1 Min. fällt ein roter Niederschlag aus, der vermutlich ein Additionsprodukt des Säurechlorids an Pyridin ist. Am Schluß ist der rote Niederschlag ziemlich hell geworden, da Umwandlung in Pyridin-HCl erfolgt. man gibt den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter und spült mit 100 ccm Benzol/Äther (1:1) nach. Die benzolisch-ätherische Lösung schüttelt man mit einer Mischung aus 500 ccm Wasser und 250 ccm 1n Schwefelsäure kräftig durch, wobei sich ein voluminöser, oranger Niederschlag bildet, den man abfiltriert und verwirft. Das Filtrat wäscht man 2mal mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Benzol/Äther-Gemisches i. Vak. bleibt ein hellrot gefärbtes, klebrig-kristallines Produkt zurück, das man aus n-Hexan umkristallisiert; Ausb. 2.2 g (88.5 % d. Th.) vom Schmp. 89-91°. Zur Analyse kristallisiert man noch 3mal aus Aceton um; orange-

rote Kristalle vom Schmp. 90-93°.

4.267 mg Subst.	10.73 mg CO ₂	2.88 mg H ₂ O
5.072 mg "	0.380 ccm N ₂	23°, 755 mm
C ₂₉ H ₃₇ N ₃ O ₄ (491.6)	Ber. C 70.85	H 7.59 N 8.55
	Gef. C 68.62	H 7.55 N 8.58

Hexadecan-triol-(1.10.13) (CXIA + CXIB)

In einen 250-ccm-Dreihalskolben (mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehen) werden 50 ccm absol. Tetrahydrofuran und 0.7 ccm gepulvertes LiAlH₄ gegeben. Dazu läßt man eine Lösung von 1 g CII in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran langsam zutropfen. Anschließend erhitzt man noch 3 Stdn. im siedenden Wasserbad und läßt abkühlen. Man versetzt nacheinander mit 0.8 ccm Wasser, 0.8 ccm 15-proz. Natronlauge und 2.4 ccm Wasser und rührt noch 1 Stde; man saugt ab und wäscht gut mit Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Tetrahydrofuran/Äther-Gemisch abgezogen. Es verbleibt ein hellgelbes, kristallines Produkt vom Schmelzintervall 73-80°; Ausb. 0.8 g (83 % d. Th.).

Zur Trennung der beiden Racemate CXIA und CXIB löst man in soviel siedendem 40-proz. Äthanol, daß gerade Lösung eintritt. Nach dem Abkühlen erhält man 550 mg CXIA, das nach 2maligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel in farblosen Kristallen vom Schmp. 93-94° anfällt.

4.764 mg Subst.	12.195 mg CO ₂	5.340 mg H ₂ O
CXIA: C ₁₆ H ₃₄ O ₃ (274.4)	Ber. C 70.02	H 12.49
	Gef. C 69.88	H 12.54

Verdünnst man die Mutterlauge von CXIA mit Wasser, so fallen 250 mg des Triols CXIB aus, das nach 3maligem Umkristallisieren

aus Äthanol/Wasser (1:3) farblose Nadeln vom Schmp. 68-70° bildet.

5.030 mg Subst.	12.900 mg CO ₂	5.500 mg H ₂ O
CXIB: C ₁₆ H ₃₄ O ₃ (274.4)	Ber. C 70.02	H 12.49
	Gef. C 70.00	H 12.24

Tridecan-tetrol-(1.4.7.10) (CXII)

In einen 250-ccm-Dreihalskolben (mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und CaCl₂-Rohren) werden 50 ccm absol. Tetrahydrofuran und 0.9 g gepulvertes LiAlH₄ gegeben. Dazu läßt man eine Lösung von 1 g XVI in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen und erhitzt noch 3 Stdn. im leicht siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten kühlt man mit Eis und versetzt nacheinander mit 0.9 ccm Wasser, 0.9 ccm 15-proz. Natronlauge und 2.7 ccm Wasser. Man rührt noch 30 Min., saugt von den ausgefallenen Hydroxyden ab und wäscht gut mit Äther. Nachdem man das Tetrahydrofuran/Äther-Gemisch, das zuvor über Na₂SO₄ getrocknet worden war, abdestilliert hat, bleibt ein klebriges, öliges Produkt zurück, das nach einigen Tagen zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Reste von öligen Beimengungen werden durch Abpressen auf einem Tonteller entfernt. Aus Di-isopropyläther erhält man 0.8 g (82.5 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 70-82°. Zur Analyse kristallisiert man noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel um; Schmp. 72-84°.

5.124 mg Subst.	11.760 mg CO ₂	5.080 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₈ O ₄ (248.4)	Ber. C 62.87	H 11.37
	Gef. C 62.65	H 11.09

B-[2-Formyläthyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (CXIII)

33.2 g B-[Furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester ⁸⁶⁾ und 22.4 g Acrolein (beide frisch destilliert) werden mit 1 ccm ge-

sättigter, wäßriger SO_2 -Lösung und nach Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon in einem 100-ccm-Rundkolben (mit Kühler und Stickstoffballon) 4 Stdn. bei 130° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Das Sieden läßt allmählich nach und das Reaktionsprodukt ist am Ende dunkelbraun. Nichtumgesetzte Ausgangsstoffe zieht man i. Vak. ab und der hochviskose Rückstand liefert i. Hochvak. 9.3 g (21 % d. Th.) gelbes Öl vom Sdp._{0.1-0.3} $154-158^\circ$. Zur Analyse destilliert man noch 1mal; hellgelbes Öl vom Sdp._{0.1-0.2} 135° .

4.821 mg Subst.	11.330 mg CO_2	2.570 mg H_2O
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2)	Ber. C 64.85	H 6.35
	Gef. C 64.50	H 5.97

Oxim von CXIII

0.25 g CXIII werden mit 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 10 ccm Pyridin im siedenden Wasserbad unter Rückfluß $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man auf ein Gemisch aus Eis und verd. Schwefelsäure. Das Oxim fällt zunächst ölig aus und kristallisiert nach einigen Minuten. Man zerdrückt die festen Anteile mit dem Spatel, saugt ab und wäscht mit Wasser neutral. Zur Analyse kristallisiert man 3mal aus 25-proz. Methanol um; schwachgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. $80-86^\circ$.

4.914 mg Subst.	10.950 mg CO_2	2.650 mg H_2O
3.201 mg "	0.178 ccm N_2	26° , 722 mm
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (237.3)	Ber. C 60.75	H 6.37 N 5.90
	Gef. C 60.82	H 6.04 N 6.03

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von CXIII

Man löst einige Tropfen CXIII durch Erwärmen in Äthanol, gibt einige Kubikzentimeter äthanolische, schwefelsaure 2.4.-Dinitro-

phenylhydrazin-Lösung ⁹⁵⁾ hinzu und erhitzt kurze Zeit über dem Bunsenbrenner.

Sofortiges Ausfällen des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons durch Abkühlen, Absaugen und gutes Waschen mit Äthanol ist wichtig, da im schwefelsauren Milieu schon nach kurzer Zeit Furanringsspaltung eintritt; der Rohschmp. liegt bei 113-118°. Zur Analyse kristallisiert man 3mal aus Äthanol um; ziegelrote bis orange Kristalle vom Schmp. 123-125°.

5.160 mg Subst.	10.145 mg CO ₂	2.010 mg H ₂ O
3.109 mg "	0.413 ccm N ₂	22°, 708 mm
C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₇ (402.4)	Ber. C 53.73	H 4.51 N 13.93
	Gef. C 53.65	H 4.36 N 14.32

B-[3-Hydroxypropyl-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (CXIV)

Die Lösung von 5 g CXIII in 200 ccm Tetrahydrofuran versetzt man mit 10 ccm Wasser und 20 ccm Dioxan und gibt auf einmal 3 g gepulvertes NaBH₄ dazu. Man läßt die stark reagierende und sich erwärmende Lösung mit aufgesetztem Kühler 30 min. bei Raumtemperatur stehen und erhitzt noch 3 Stdn. im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen gießt man in 200 ccm Äther, schüttelt die organischen Lösungsmittel mit verd. Salzsäure/gesättigter NaCl-Lösung 2mal aus und wäscht mit gesättigter NaCl-Lösung neutral. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ zieht man die organischen Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand; fast farbloses Öl vom Sdp. 0.1-0.05 140-144°, das Brom in Eisessig entfärbt und kein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon gibt; Ausb. 3.2 g (63.5 % d. Th.). Zur Analyse destilliert man noch 2mal; Sdp. 0.05 135°.

5.080 mg Subst.	11.995 mg CO ₂	3.320 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O ₄ (224.3)	Ber. C 64.27	H 7.19
	Gef. C 64.46	H 7.31

95) Hergestellt durch Lösen von 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 50 ccm Äthanol, das vorher mit 3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt wurde.

Cyclisierungsprodukt aus 11-Phenyl-4.7.10-trioxo-undecansäure-
(1) (XLIX) (CXV bzw. Strukturisomere)

1.5 g XLIX werden mit 25 ccm einer wässrigen 4-proz. KOH-Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei bald Braunfärbung auftritt. Nach dem Abkühlen säuert man mit verd. Salzsäure an; dabei fällt eine hellbraune, kristalline Substanz aus, die abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator getrocknet wird; Schmp. $162-168^{\circ}$, Ausb. 1.2 g (90 % d. Th.). Zur Analyse wird 3mal aus Essigester umkristallisiert; schwachgelbe Nadeln vom Schmp. $179-183^{\circ}$.

4.983 mg Subst.
 $C_{17}H_{16}O_3$ (268.3)

13.935 mg CO_2
Ber. C 76.10
Gef. C 76.32

2.580 mg H_2O
H 6.01
H 5.80

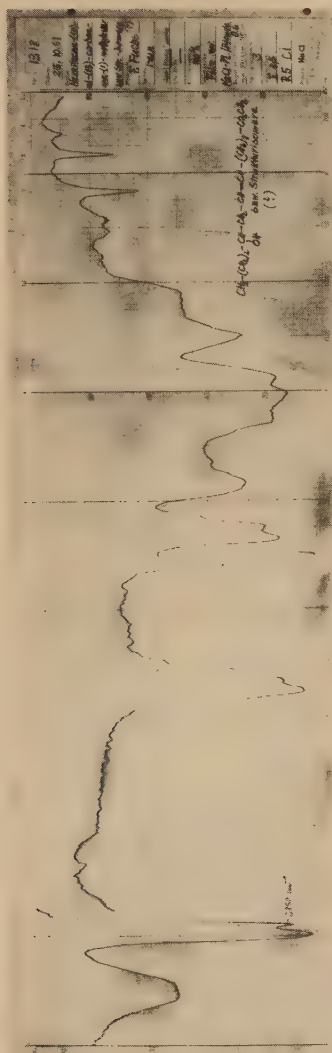


Abb. 1: IR-Absorptionsspektrum des Hexadecen-(10)-ol-(13)-carbonsäure-(1)-methylesters (bzw. Strukturisomere) ? (CV), Sdp. 0.05 125-126° (vgl. S. 41).

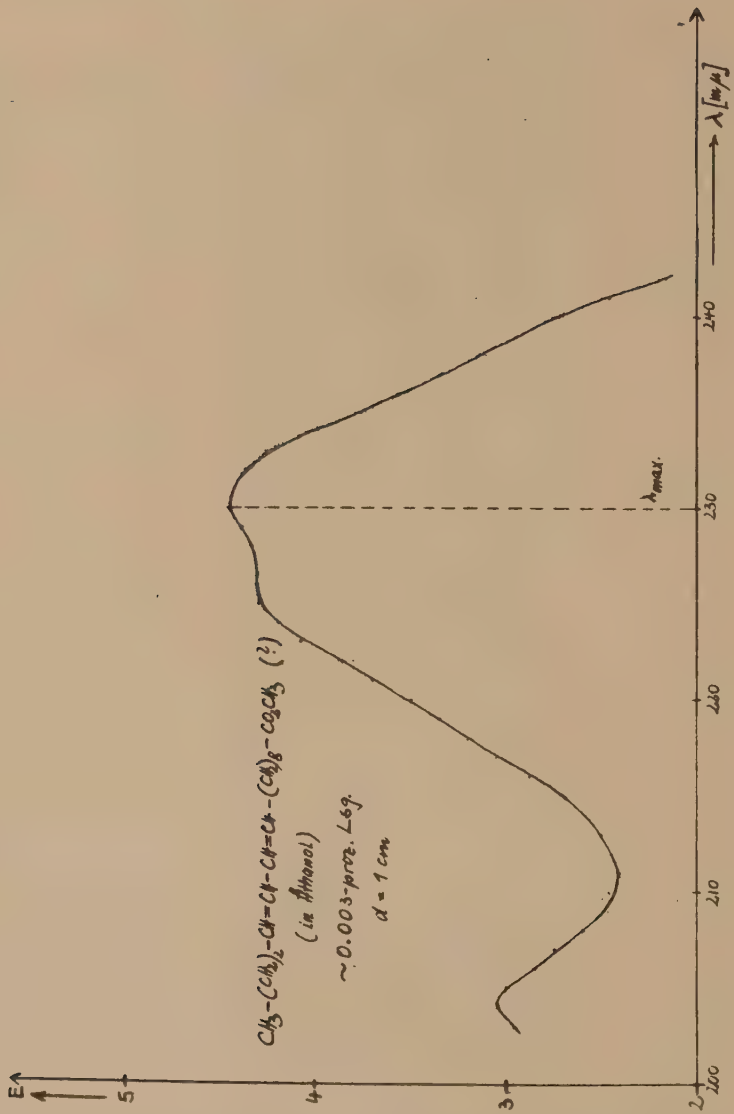


Abb. 2: UV-Absorptionsspektrum des Hexadekadien-(10.12)-carbonsäure-(1)-methylesters ? (CVII), Sdp._{0.01} 118-119° (vgl. S. 43).

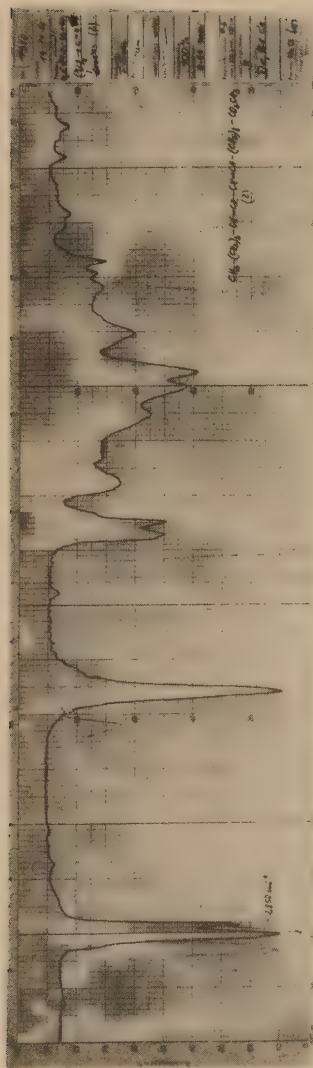


Abb. 3: IR-Absorptionsspektrum des Hexadekadien-(10.12)-carbon-säure-(1)-methylesters ? (CVII), Sdp._{0.01} 118-119°
(vgl. S. 43)

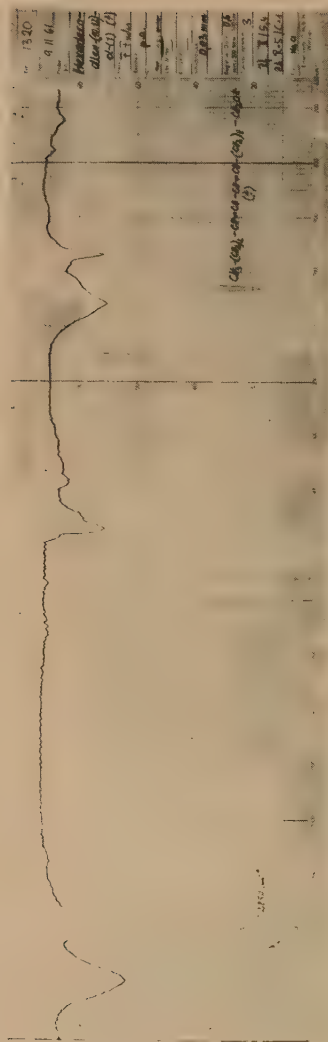


Abb. 4: IR-Absorptionsspektrum des Hexadekadien-(10.12)-ol-(1) ? (CVIII), Sdp. 0.01 119° (vgl. S. 44).

L e b e n s l a u f

Am 10. Januar 1934 wurde ich, Friedrich Erwin F u c h s , als Sohn der Schriftsetzerseheleute Josef und Johanna Fuchs zu Bamberg geboren. Von 1940 bis 1944 besuchte ich die Volksschule und von 1944 bis 1953 die Oberrealschule zu Bamberg. Nach der 9. Klasse beendete ich im Juni 1953 meine Schulzeit mit dem Abitur und im November 1953 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Bamberg. Im Sommersemester 1955 wechselte ich an die Universität Erlangen. Dort legte ich im Februar 1957 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Februar 1959 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN